LIBRARY
MAR 10 1936

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:
H. MARK und F. WESSELY

67. Band, 3. Heft

Mit 26 Textfiguren

(Ausgegeben im Jänner 1936)

Leipzig und Wien 1936
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G. Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

Inhalt.

Seite

Brodsky D. A., Über den Mechanismus der Perkinschen Reaktion. (Eingegangen am 4. 7. 1935.) 137

Saito G., Über die Alterung der Alkalicellulose. (Mit 12 Textfiguren.) (Eingegangen am 11. 11. 1935.) 141

Pauli W. und *Lang F.*, Zusammenhang von elektrochemisch-konstitutivem und kolloidem Aufbau reinster Farbsole. (Mit 14 Textfiguren.) (Eingegangen am 12. 11. 1935.) 159

Zinke A. und *Gesell E.*, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (45. Mitteilung.) (Eingegangen am 26. 11. 1935.) 187

Baroni E. und *Fink A.*, Untersuchungen über die Konzentration von D_2O in natürlichem Eis. III. (Eingegangen am 28. 11. 1935.) 193

Zinke A., *Schießl K. J. v.* und *Hanus F.*, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (46. Mitteilung.) (Eingegangen am 4. 12. 1935.) . . 196

Redlich O. und *Pordes F.*, Streuspektren von Deuterochloroform und Deuteromethanol; Schwingungsmodell des Typus XY_3Z. (Eingegangen am 23. 12. 1935.) 203

Redlich O. und *Stricks W.*, Über die Streuspektren und Schwingungen des Monodeuterobenzols und des p-Dideuterobenzols. (Eingegangen am 28. 12. 1935.) 213

Dostal H., Berichtigung zu der Arbeit „Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen: Isomerisation bei negativer Keimbildung". 222

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Redlich O. und *Rosenfeld P.*, Über die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten. (Eingegangen am 19. 12. 1935.)

Kutzelnigg A. und *Wagner W.*, Untersuchungen über Oxydationskatalyse. (II. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 23. 12. 1935.)

Kutzelnigg A., Untersuchungen über Oxydationskatalyse. (III. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 23. 12. 1935.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie" entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien.

Über den Mechanismus der Perkin'schen Reaktion

Von

D. A. Brodsky

Aus dem Laboratorium zur Erforschung und Synthese von pflanzlichen und tierischen Substanzen „Lassin" der Akademie der Wissenschaften der U.d.S.S.R.

(Eingegangen am 4. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

In den „Monatsheften für Chemie" (1934, Heft 5/6) erschien eine Arbeit von F. Boeck, G. Zoeck und K. Schmidt („Über die Perkin^sche Zimtsäuresynthese"), zu der wir hier einige Bemerkungen bringen möchten.

Die Autoren schreiben: „Außer den bereits genannten, von Meyer und Beer angegebenen günstigsten Bedingungen liegen keine näheren Angaben über den Einfluß von Reaktionszeit, Temperatur und Mengenverhältnis der Komponenten bei der Perkin^schen Reaktion vor"[1].

Ich möchte hier darauf aufmerksam machen, daß ich bereits 1932 in dem russischen „Journal für allgemeine Chemie"[2] eine Arbeit veröffentlichte, in der der Einfluß des Natriumazetats auf die Ausbeute der Zimtsäure sehr eingehend klargestellt wurde. Dieser Teil der Untersuchung hatte die Aufgabe klarzustellen, in welchem Umfange die Beobachtungen von Kalnin[3] über den Einfluß der organischen Basen auf die Zimtsäureausbeute für das Natriumazetat gelten können. Trotz der Behauptungen von Kalnin zeigten unsere Versuche, daß die Gesetzmäßigkeiten, die von Kalnin für organische Basen konstatiert wurden, unter den gewöhnlichen Bedingungen der Durchführung der Perkin^schen Synthese nicht zu beobachten sind.

Wesentlicher scheinen uns die Einwände dagegen, das die Autoren, die das Benzaldiazetat als ein Zwischenprodukt der Zimtsäuresynthese nach Perkin nicht anerkennen wollen, es doch zustande bringen, dasselbe Benzaldiazetat „als eine die Ausbeute schädigende Nebenreaktion" hinzustellen.

Die von Perkin und besonders von Nef aufgerollte Frage, ob das Benzaldiazetat ein Zwischenprodukt der Zimtsäuresynthese ist, wurde in der Literatur mehrfach diskutiert.

[1] Mh. Chem. 64, H. 5/6, S. 399–414.

[2] Journal Obschschei Chimii, Lief. 9, Bd. 2, S. 814–820, 61932.

[3] Helv. chim. Acta 11 (1929) 994.

Bei der Reaktion zwischen Benzaldehyd, Azetanhydrid und dem fettsauren Salz bildet nach dem NEF^schen Schema das Benzaldiazetat das erste Reaktionsprodukt, das beim Kochen mit Natriumazetat in Zimtsäure überführt wird.

Zur Darstellung von Benzaldiazetat wurde NEF, wie seine Versuche[4] zeigten, gezwungen, die Kondensation des Benzaldehyds mit dem Azetanhydrid nur in Gegenwart von Eisessig vorzunehmen, ohne welchen die Reaktion weder in Kälte, noch beim Erwärmen, weder in Gegenwart, noch in Abwesenheit von Benzaldiazetat nicht stattfand.

Ausgehend von dieser Tatsache — dem ausschlaggebenden Einflusse der Essigsäure auf die Bildung von Benzaldiazetat —, war es ganz natürlich, daß einige Autoren zur Beurteilung der Richtigkeit des NEF^schen Schemas die Essigsäure als eine Komponente des Reaktionsgemisches einführten, um aufzuklären, inwiefern die Essigsäure die PERKIN^sche Reaktion, wie es aus den NEF^schen Versuchen hervorgeht, beschleunigt.

Schon KALNIN konnte zeigen, daß die Essigsäurezugabe die Ausbeute der Zimtsäure stark herabsetzt. Wir beweisen dies in einer noch anschaulicheren Form, wie es in der nachstehenden Tabelle zu sehen ist.

Einfluß der Essigsäure auf die Ausbeute von Zimtsäure.

Versuchsnummer	Benzaldehyd	Azetanhydrid	Essigsäure	Natriumazetat	Zeit in Stunden	Temperatur	Ausbeute der Zimtsäure	Ausbeute d. Benzaldiazetats in g
1 NEF	20	20	10	—	6	160°	—	12
2	20	20	10	10	8	160°	10·8	—
3 NEF	20	20	20	—	3	160°	—	13
4	20	20	20	10	8	160°	4·9	—
5	20	20	—	10	8	160°	12·0	—

Die Zugabe der Essigsäure erfolgt in allen Versuchen möglichst unter den von NEF zur Gewinnung von Benzaldiazetat angegebenen Bedingungen.

Vergleichen wir die Ausbeuten von Benzaldiazetat und die Ausbeuten von Zimtsäure in den Versuchen 2 und 4—5, so ist es leicht einzusehen, daß die Zugabe des zur Gewinnung des Benzaldiazetats obligatorischen Eisessigs die Ausbeute der Zimtsäure stark herabsetzt; die Wahrscheinlichkeit des NEF^schen

[4] NEF, Liebigs Ann. Chem. 298 (1897) 278.

Schemas wird somit sehr zweifelhaft. Zu derselben Schlußfolgerung gelangten auch F. Boeck, G. Zoeck und K. Schmidt.

Sie begründen ihre Schlußfolgerung, indem sie einen Vergleich der Ausbeuten der substituierten Zimtsäurederivate vornehmen, die sowohl unmittelbar nach Perkin als auch durch Spaltung der 1—2—6-Dichlorbenzaldiazetate gewonnen wurden.

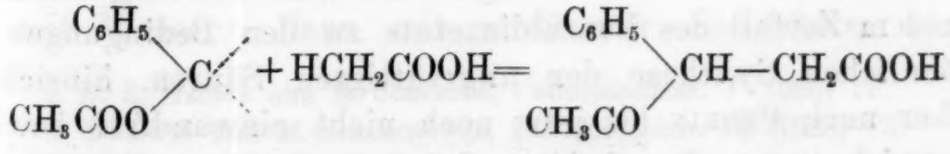
Genügt dieses Beweisverfahren zur Behauptung, daß das Benzaldiazetat kein Zwischenprodukt der Hauptreaktion bei der Synthese der ungesättigten Säuren nach Perkin sein kann, so bleibt doch die Frage offen, ob dies auch als ein Beweis dafür zu gelten hat, daß das Benzaldiazetat, wie es die Autoren annehmen, ein Nebenprodukt der Reaktion darstellt.

Wie vorstehend schon hingewiesen, entsteht das Benzaldiazetat bei der Reaktion zwischen Azetanhydrid, Benzaldehyd und Essigsäure. Knövenagel[5] zeigte, daß dieses Produkt in verschiedenen Ausbeuten auch in Anwesenheit von Kupfersulfat, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Bleichlorid usw. erhalten werden kann. Aber aus der Mischung: Benzaldehyd + Azetanhydrid + Natriumazetat wurde das Benzaldiazetat bis jetzt noch nicht isoliert. Wir wissen, daß dies von Perkin[6] versucht wurde, aber die Mengen von Benzaldiazetat, die er erhielt, waren so gering, daß sie nicht demonstrativ sein konnten.

Ohne die Möglichkeit der Gewinnung von Benzaldiazetat bei der Reaktion zwischen Benzaldehyd, Azetanhydrid und verschiedenen Azetaten zu leugnen, sind wir doch der Ansicht, daß, solange diese Möglichkeit noch keine tatsächliche Bestätigung gefunden hat, es sehr schwierig ist, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß das Benzaldiazetat das Zwischenprodukt einer — neben der Hauptreaktion verlaufenden — Nebenreaktion bildet.

Beiläufig sei noch das Nef'sche Schema der Spaltung von Benzaldiazetat und der Bildung von Zimtsäure besprochen. Der Vorgang der Zimtsäurebildung geht nach Nef folgendermaßen vor sich:

Unter Einwirkung von Natriumazetat dissoziiert das Benzaldiazetat unter Bildung von Phenylazetooxymethylen; letzteres addiert die Essigsäure oder das Anhydrid nach dem Schema



und zerfällt im weiteren in Zimtsäure und Essigsäure.

[5] Knövenagel, Liebigs Ann. Chem. 402 (1914) 115—119.

[6] Perkin, J. chem. Soc. London 31, 388.

Eine aufmerksamere Betrachtung der NEF^schen Versuche und der Eigenschaften des Benzaldiazetats läßt uns indessen annehmen, daß der Vorgang der Darstellung von Zimtsäure aus Benzaldiazetat anders verläuft.

Das Benzaldiazetat ist eine sehr wenig haltbare Verbindung. Es zerfällt leicht schon beim Stehen[7]. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt es zu größerem Teil in seine Komponenten.

Auch NEF beobachtete eine gewisse Zersetzung des Benzaldiazetats bei unmittelbarer Erhitzung bis 180° während 2 Stunden. All das spricht für die Wahrscheinlichkeit, daß die Bildung von Zimtsäure bei der Erhitzung von Benzaldiazetat mit Natriumazetat nicht auf Kosten der Dissoziation des Benzaldiazetats unter Bildung von Phenyl-azeto-oxymethylen vor sich geht, sondern durch den Zerfall des Benzaldiazetats in seine Komponenten (Benzaldehyd und Azetanhydrid) zu erklären ist, wobei die letzteren in Gegenwart von Natriumazetat ein gewöhnliches Verhalten zeigen, indem sie die Zimtsäure als Endprodukt der Reaktion ergeben. So erklärt sich auch die winzige Menge von Zimtsäure, die NEF bei der kurzdauernden Erwärmung von 5 *g* Diazetat mit 5 *g* Natriumazetat erhielt. NEF brauchte nur die Erhitzungsdauer von 2 auf 10 Stunden zu erhöhen und dem Gemisch: Benzaldiazetat + Natriumazetat — Eisessigsäure zuzugeben, um eine bedeutend größere Zimtsäureausbeute zu erhalten. Wie die NEF^schen Versuche zeigen, ist die Zersetzung des Benzaldiazetats beim Erhitzen mit Eisessigsäure eine viel vollständigere. So konnte z. B. NEF beim Erhitzen des Benzaldiazetats mit Essigsäure Benzaldehyd isolieren.

Die von uns angeführten Daten sprechen dafür, daß sogar die experimentellen Beweise der Bildung von Benzaldiazetat aus dem Gemisch: Benzaldehyd + Azetanhydrid + Azetat das Verständnis des wahren Mechanismus der PERKIN^schen Reaktion uns keinesfalls erleichtern, denn die Spaltung des Benzaldiazetats mittels Natriumazetat in Gegenwart von Eisessig führt uns dank dem Zerfall des Benzaldiazetats zu den Bedingungen der gewöhnlichen Synthese der ungesättigten Säuren, hinsichtlich welcher nach PERKIN bis jetzt noch nicht einwandfrei bewiesen ist, welche von den beiden Substanzen: Azetanhydrid oder Natriumazetat — hier als die Grundkomponente der Reaktion anzusehen ist.

[7] KNÖVENAGEL, Liebigs Ann. Chem. **402** (1914) 115—119.

Über die Alterung der Alkalicellulose.

Von

G. Saito

Aus dem Forschungslaboratorium der Kurasiki Kensyoku K. K. Japan zur Zeit aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Mit 12 Textfiguren)

(Eingegangen am 11. 11. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 1. 1936)

Über die Alterung der Alkalicellulose wurden viele Untersuchungen veröffentlicht, die beinahe alle viskosimetrisch durchgeführt wurden. Es ist die allgemeine Annahme, daß während des Alterungsprozesses die Cellulose starken Abbau erleidet[1]. Es gibt aber auch die Annahme, daß bei der Alterung ein geringer Abbau stattfindet[2]. Nun ist die Frage, welche Methode für unsere Zwecke, den Abbaugrad der Cellulose zu bestimmen, vorzuziehen ist; darüber wird später noch genauer berichtet werden. Man ist nicht in der Lage, den Abbaugrad genau zu diskutieren, wenn die Viskosität bei irgend einer Konzentration mit einer willkürlichen Methode gemessen wird, und auch, wenn verschiedene Rechnungen durchgeführt werden, ohne Berücksichtigung des Lösungszustandes der zur Viskosimetrie benützten Lösung und der in den bisherigen Viskositätsformeln angenommenen Voraussetzungen.

A. Alterung.

Gereinigte Baumwollwatte wurde bei 20° C in 18%ige Natronlauge zwei Stunden lang getaucht, sodann zum dreifachen Gewicht gepreßt und dann zerfasert in einem Zimmer bei einer Temperatur von 17—22° C. Drei Stunden nach dem Anfang des Tauchens wurde die zerfaserte Alkalicellulose in einen Thermostat gebracht und Sauerstoff, Stickstoff bzw. Kohlendioxyd eine Stunde lang eingeleitet. Die Alterungsdauer wurde vom Anfang des Tauchens an gerechnet. Nach bestimmten in den Tabellen angegebenen Zeiten wurde ein Teil davon herausgenommen, zuerst mit Wasser[3], dann mit verdünnter Essigsäure, nachher

[1] z. B. E. Heuser und M. Schuster, Cellulosechem. 7 (1926) 17.

[2] S. Rogowin und M. Schlachower, Cellulosechem. 14 (1933) 17.

[3] Beim Waschen der Alkalicellulose mit Wasser wurde beobachtet, daß das Waschwasser durch abgebaute Bruchteile getrübt ist. Je stärker der Alterungseffekt ist, desto größer ist diese Tendenz. Wenn der Alterungsvorgang stärker ist, ist zu erwarten, daß die Viskosität niedriger ist als in Tabelle 1, 2 und 3 angegeben ist.

wieder mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Wassergehalt der erhaltenen Probe wurde bestimmt.

B. Viskosimetrie.

Es gibt einige Methoden, Cellulose zur Lösung zu bringen. Für Fabrikationszwecke kann eine beliebig geeignete Methode gewählt werden; aber um den Abbaugrad der Cellulose viskosimetrisch zu bestimmen, muß eine Methode gewählt werden, durch die die Cellulose ohne chemische Schädigungen direkt zur Lösung gebracht werden kann. Bei Methoden wie Nitrierung, Acetylierung bzw. Viskoseverfahren erleidet Cellulose erhebliche chemische Umwandlungen, die für unsere Zwecke ungeeignet sind. Heute ist das einfachste Lösungsmittel Schweizerreagenz, das chemisch bereits ziemlich genau untersucht wurde[4]. Es wäre viel besser, wenn ein noch stabileres Lösungsmittel gefunden würde.

Da die Schweizerlösung sehr unbeständig ist, ist es zweckmäßig, sie jedesmal neu herzustellen. Die Methode nach Hess[5] ist für diese Zwecke geeignet, falls die Cellulosekonzentration klein ist, wie bei der viskosimetrischen Untersuchung. Ammoniak von bestimmter Konzentration und Kupferhydroxyd werden separat hergestellt. Eine bestimmte Menge Kupferhydroxyd und die an der Luft getrocknete Celluloseprobe werden in ein Viskosimeter gebracht und die Luft wird durch gereinigten Stickstoff vertrieben. Dann wird Ammoniak hineingegeben.

Das Problem ist, eine geeignete Konzentration des Kupfers und des Ammoniaks zu finden. Besonders bemerkenswert bei Viskosimetrie ist folgendes:

1. Cellulose muß rasch und ohne Abbau aufgelöst werden.

2. Die Zusammensetzung der Lösung muß möglichst einfach sein.

Für 1. wurden bei diesem Experiment 200 g/l NH_3 und 14 g/l $Cu(OH)_2$ gewählt[6]. Es gibt auch Methoden, nach denen NaOH oder Glukose zur Schweizerlösung zugesetzt wird. Aber einfachheitshalber sind solche Zusätze zu vermeiden.

Bei diesem Experiment wurde ein Kapillarviskosimeter nach Hess[7] benützt, doch wurde in Einzelheiten etwas ver-

[4] K. Hess, Die Chemie der Zellulose, Leipzig (1928) S. 289.
[5] Sein Buch S. 314.
[6] Vgl. K. Hess, sein Buch S. 315.
[7] Sein Buch S. 319.

ändert. Anstatt des Quecksilberabschlußventils wurde ein Dreiwegglashahn eingesetzt. Die Lösung wurde nicht mit Druckwasserstoff in die obere Kugel befördert, sondern durch aufeinanderfolgendes Zusammendrücken des Gummischlauches mit beiden Händen in die obere Kugel hinaufgepumpt. Alle Messungen wurden bei 25° C durchgeführt.

Es ist bereits bekannt, daß die Viskosität der Schweizerlösung bei Anwesenheit von Sauerstoff sehr rasch erniedrigt wird [8]. Als Oxydationsprodukte entstehen dabei Oxalsäure und Kohlensäure [9]. Die Luft in dem Viskosimeter muß daher durch ein innertes Gas vertrieben werden. Doch kann die Viskositätserniedrigung nicht vermieden werden, weil das absolute Vertauschen des adsorbierten Luftsauerstoffs an Cellulose und Kupferhydroxyd unmöglich ist und sich Kupferhydroxyd in Kupferoxydul umsetzt. Aus diesem Grunde muß man nach einigen Messungen durch Extrapolation die Durchflußzeit im Moment des Zusammenbringens von Cellulose und Schweizerlösung berechnen.

Die relative Viskosität, von der die reduzierte Viskosität abgeleitet wurde, wurde nach der HAGENBACH-COUETTE^{schen} Korrektur [10] berechnet. Die Anbringung dieser Korrektur zeigte eine befriedigende Übereinstimmung mit den Flüssigkeiten von bekannten Viskositäten.

C. Resultate.

Tabelle 1, 2 und 3 enthalten die ganzen Resultate. Durch Extrapolation der Kurve von reduzierter Viskosität $\left(\frac{\eta_{rel}-1}{C}=\frac{\eta_{sp}}{C}\right)$ und der Konzentration bis zur Ordinate wurde der Limeswert von reduzierter Viskosität $\left(\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{C}\right)$ erhalten. Fig. 1—9 zeigen die Beziehungen zwischen reduzierter Viskosität und Alterungsdauer in Sauerstoff (O), Luft (L) und Stickstoff (N) bei 0°, 10° und 25° C. (Diese werden mit Bezeichnungen O—0° C, O—10° C, O—25° C; L—0° C, L—10° C, L—25° C; N—0° C, N—10° C, N—25° C versehen, die der Reihe nach Fig. 1, 2 . . . . 9 entsprechen.) 4 Kurven jeder Abbildung zeigen die reduzierten Viskositäten, die bei den Cellulosekonzentrationen von 0·5, 0·25 und 0·1 %

[8] Vgl. z. B. H. STAUDINGER und O. SCHWEIZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3141.

[9] K. HESS, sein Buch S. 318.

[10] E. HATSCHEK, Die Viskosität der Flüssigkeiten, Dresden und Leipzig (1929) S. 19.

Tabelle 1 **Alterung in Sauerstoff**

Alterung		$\frac{\eta_{sp}}{C}$ für			$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$
Temperatur	Dauer	$c = 5 \times 10^{-3}$	$c = 2{\cdot}5 \times 10^{-3}$	$c = 1 \times 10^{-3}$	
0° C	6h	830	600	470	380
	1T	770	560	450	360
	2T	690	510	410	340
	4T	590	460	370	320
	6T	470	380	320	290
10° C	6h	850	620	470	380
	1T	560	440	380	330
	2T	410	340	300	270
	4T	250	220	200	190
	6T	220	200	180	170
25° C	6h	600	460	370	310
	12h	380	310	280	250
	1T	220	200	180	180
	2T	150	140	120	120
	6T	80	70	60	60

T = Tage; $c = 5 \times 10^{-3}$ bedeutet: Cellulose-Konzentration = 5 *g* pro Liter.

Tabelle 2 **Alterung in Luft**

Alterung		$\frac{\eta_{sp}}{C}$ für			$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$
Temperatur	Dauer	$c = 5 \times 10^{-3}$	$c = 2{\cdot}5 \times 10^{-3}$	$c = 1 \times 10^{-3}$	
0° C	6h	850	600	430	320
	1T	790	560	410	310
	4T	690	490	370	290
	6T	590	440	350	280
10° C	3h	900	640	480	370
	12h	830	600	460	360
	1T	750	530	420	340
	2T	600	440	370	300
	4T	410	320	270	230
	6T	320	260	200	180
25° C	6h	690	500	420	330
	12h	520	370	310	250
	1T	350	280	240	210
	2T	250	200	160	140
	6T	130	110	90	80

Tabelle 3 **Alterung in Stickstoff**

Alterung		$\frac{\eta_{sp}}{C}$ für			$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$
Temperatur	Dauer	$c = 5 \times 10^{-3}$	$c = 2{\cdot}5 \times 10^{-3}$	$c = 1 \times 10^{-3}$	
0° C	6h	860	610	460	360
	1T	840	600	440	350
	2T	770	570	420	340
	4T	740	530	410	330
	6T	720	510	400	320
10° C	6h	840	610	460	370
	12h	810	570	450	360
	2T	700	520	420	350
	4T	620	480	380	330
	6T	520	420	350	310
25° C	6h	750	550	440	360
	12h	670	500	400	330
	2T	420	340	310	280
	4T	290	260	250	240
	6T	240	220	210	200

gemessen wurden und der Limeswert von der reduzierten Viskosität. Letztere ist von allen Experimenten auf Fig. 10 zu ersehen.

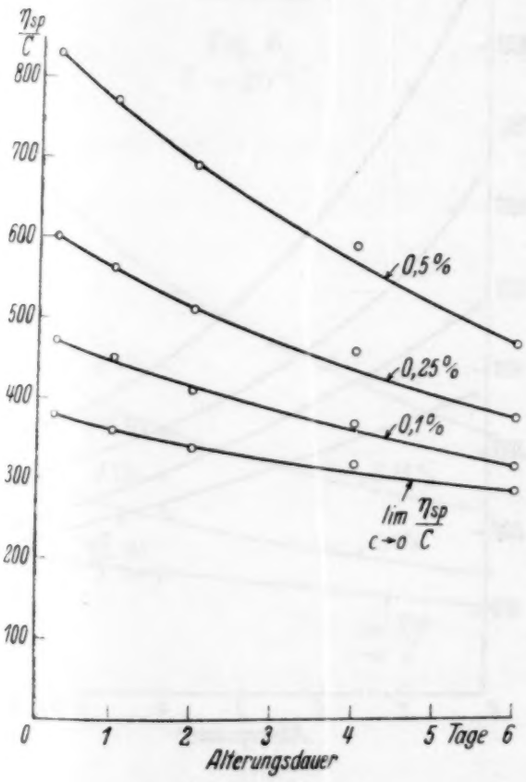


Fig. 1.
O — 0° C

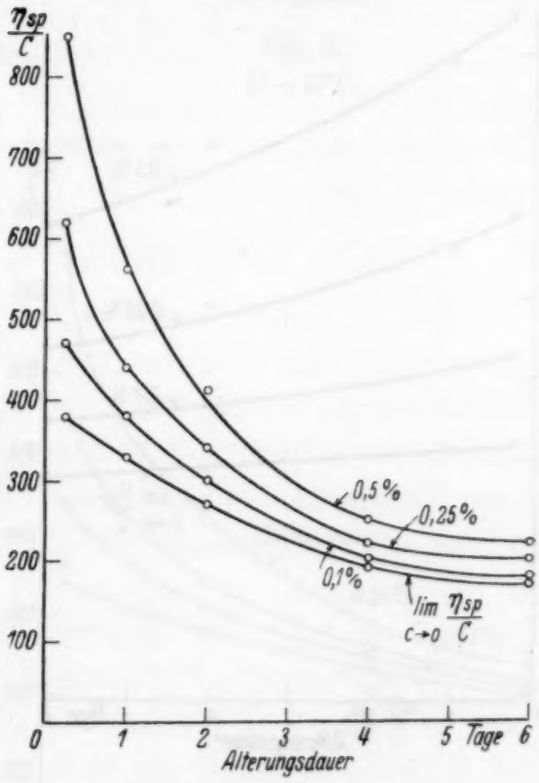


Fig. 2.
O — 10° C

Die Alkalicellulose, in welche nach dem Zerfasern Kohlendioxyd eingeleitet wurde, zeigte fast keine Viskositätserniedrigung während der ganzen Dauer. Deshalb wird von den Daten abgelassen.

Wenn Tauchen, Pressen, Zerfasern und Alterung vollkommen im innerten Gas durchgeführt werden könnten, so würde man keine Viskositätserniedrigung während der Alterung beobachten. Aber ein solches Experiment ist fast unmöglich. Man beobachtet daher auch eine Viskositätsverminderung, wenn die Alterung nur in der Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird, weil es fast unmöglich ist, den an der Alkalicellulose adsorbierten Luftsauerstoff vollkommen wegzunehmen und weil beim Herausnehmen der Proben während der Alterung die Möglichkeit

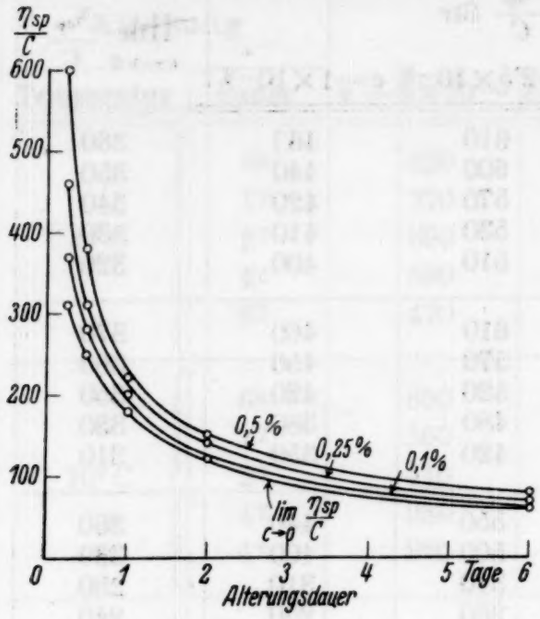


Fig. 3.
O — 25°C

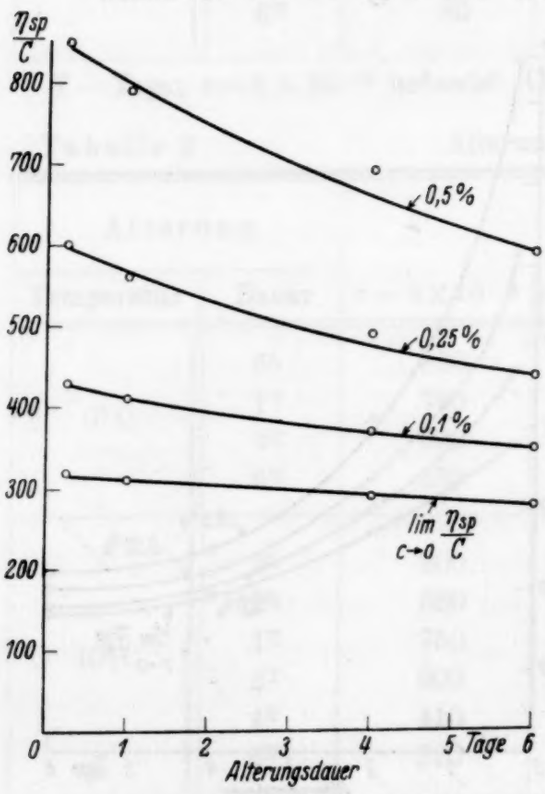


Fig. 4.
L — 0°C

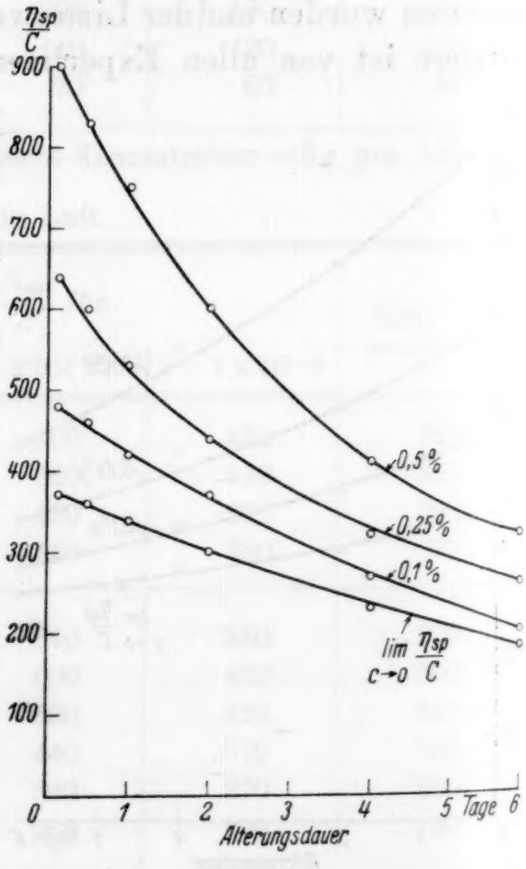


Fig. 5.
L — 10°C

besteht, daß eine kleine Menge Luft eindringt. Die Viskositätserniedrigung dabei kann man leicht verstehen, wenn man

bedenkt, daß die Abspaltung von langen Ketten durch eine kleine Menge Sauerstoff einen viel größeren Einfluß auf die Viskosität

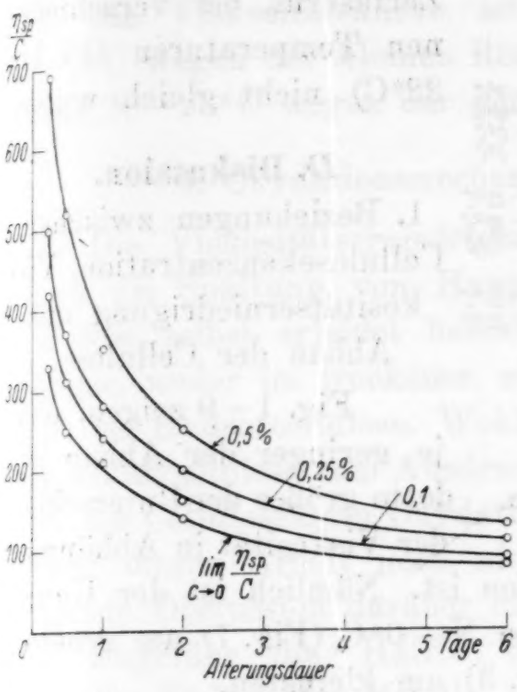


Fig. 6.
L — 25° C

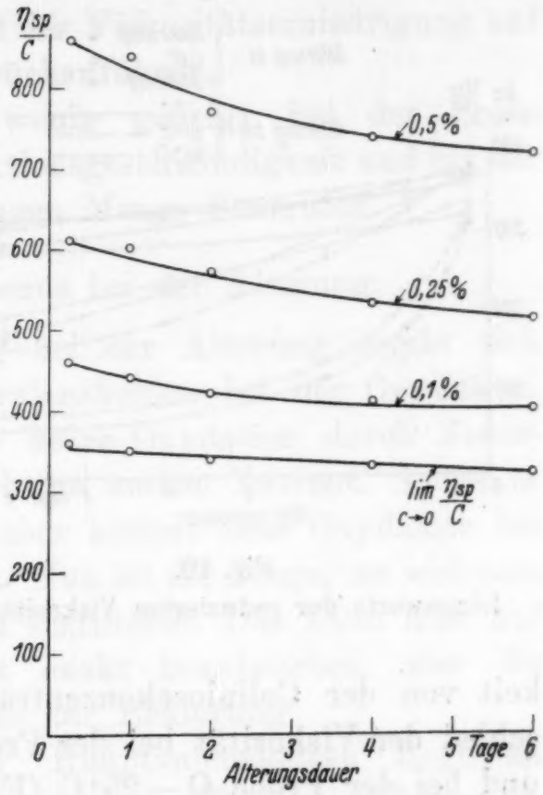


Fig. 7.
N — 0° C

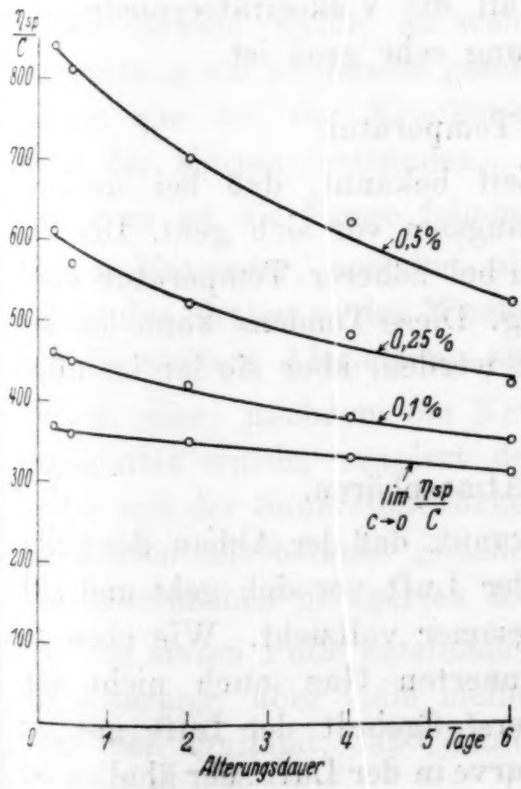


Fig. 8.
N — 10° C

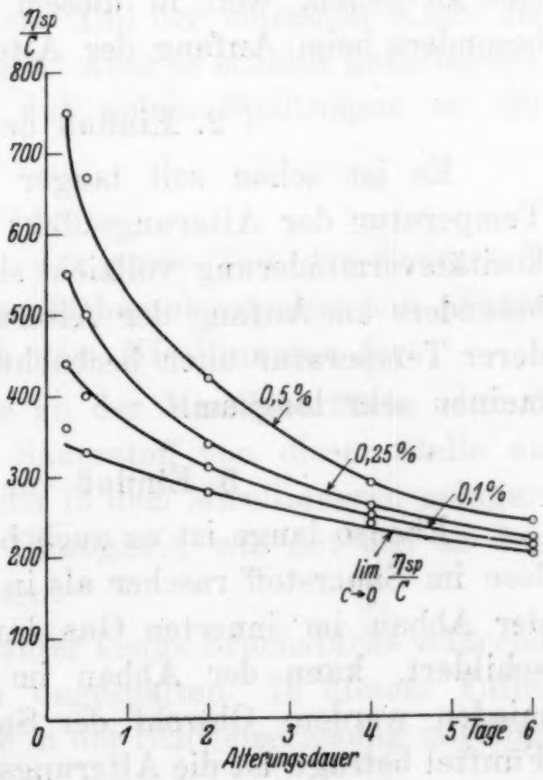


Fig. 9.
N — 25° C

ausübt als bei der gleichen Abspaltung von kürzeren Ketten. (Vgl. S. 151.) Die Verschiedenheit der anfänglichen Viskositäten beruht darauf, daß die Bedingungen des eine Stunde langen Zerfaserns bei verschiedenen Temperaturen (17 bis 22°C) nicht gleich waren.

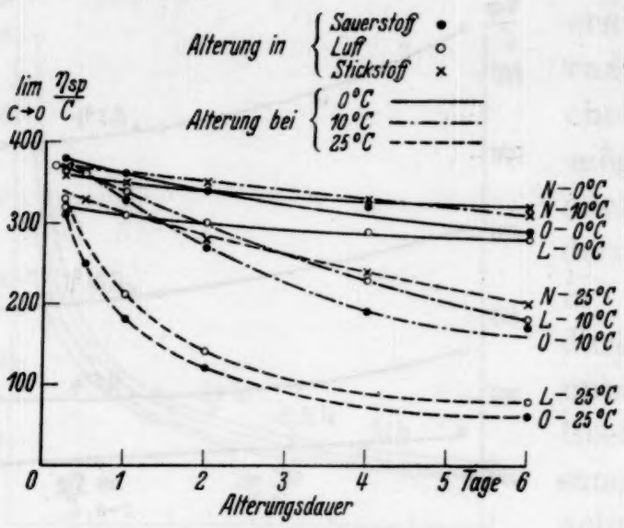


Fig. 10.
Limeswerte der reduzierten Viskositäten.

D. Diskussion.

1. Beziehungen zwischen Cellulosekonzentration, Viskositätserniedrigung und Abbau der Cellulose.

Fig. 1—9 zeigen, daß, je geringer der Abbau ist, desto größer der Unterschied der Viskosität in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration ist. Nämlich ist der Unterschied der Viskosität bei der Probe N—0°C (Fig. 7) am größten und bei der Probe O—25°C (Fig. 3) am kleinsten.

Je höher die Cellulosekonzentration bei der Viskositätsmessung ist, desto schneller scheint der Abbau der Cellulose vor sich zu gehen, weil in diesem Fall die Viskositätserniedrigung besonders beim Anfang der Alterung sehr groß ist.

2. Einfluß der Temperatur.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, daß bei niederer Temperatur der Alterungseffekt langsam vor sich geht. Die Viskositätsverminderung vollzieht sich bei höherer Temperatur rasch besonders am Anfang der Alterung. Diese Tendenz kann bei niederer Temperatur auch beobachtet werden, aber sie ist im allgemeinen sehr langsam.

3. Einfluß von Atmosphären.

Ebenso lange ist es auch bekannt, daß der Abbau der Cellulose im Sauerstoff rascher als in der Luft vor sich geht und sich der Abbau im innerten Gas langsamer vollzieht. Wie oben geschildert, kann der Abbau im innerten Gas auch nicht vermieden werden. Obwohl der Sauerstoffgehalt der Luft nur ein Fünftel beträgt, ist die Alterungskurve in der Luft sehr ähnlich der im Sauerstoff gealterten Cellulose (vgl. Fig. 10). Dieses Phänomen zeigt eine verhältnismäßig große Diffusionsgeschwindigkeit des

Sauerstoffs in die Faser. Da im allgemeinen die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Temperatur klein ist, ist die große Temperaturabhängigkeit der Viskositätserniedrigung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen.

Die Viskositätskurve ist wenig geneigt bei der Probe $0-0^{0}C$ wegen der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit und bei der Probe $N-25^{0}C$ wegen der geringen Menge Sauerstoff.

4. Oxydationsmechanismus bei der Alterung.

Die Viskositätserniedrigung bei der Alterung ergibt sich durch die Spaltung von Hauptvalenzketten bei der Oxydation. Cellulose selbst erleidet beinahe keine Oxydation durch Sauerstoffgas, weder im trockenen noch im nassen Zustand. So ist es auch bei Hydratcellulose. Wohl aber kommt diese Oxydation bei der Alkalicellulose zum Ausdruck. Nun ist die Frage, an welchem Teil der Cellulosekette Oxydation stattfindet. Das kann man auf Grund dieser Arbeit noch nicht exakt beantworten, aber die folgende Diskussion darüber diene zur Erklärung.

Ungefähr die Hälfte der Hauptvalenzketten liegt an der Oberfläche der Micelle, die andere Hälfte im Innern[11]. Die Hauptvalenzketten, die durch Sauerstoff zuerst gespalten werden, müssen an den Micelloberflächen gelagert sein. Wir haben keinen Beweis dafür, an welchem Teil der einzelnen Kette die Abspaltung am häufigsten geschieht. Aber es scheint naheliegend, analog wie bei der Krackung, daß solche Spaltungen an der Mitte der Ketten stattfinden.

Nun ist die Frage folgende:

1. Entweder, nachdem sich der große Teil der Sauerstoffbrücke der Ketten an den Micelloberflächen abgespaltet hat, pflanzt sich die weitere Abspaltung nach dem Micellinneren fort;

2. oder, nachdem die Kette an der Micelloberfläche einmal abgespaltet wurde, reagiert der Sauerstoff von dieser Stelle an weiter mit der Sauerstoffbrücke der in dem Micellinneren gelagerten Ketten mit beinahe gleicher Häufigkeit, wie mit den an den Micelloberflächen gelagerten Ketten.

Im ersten Falle entstehen lauter kleine Bruchstücke während der Alterung, aber viele bleiben ungespalten. In diesem Falle, wenn man annimmt, daß Cellulose in der Schweizerlösung micellar

[11] K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig (1930) S. 126.

dispergiert ist, wird $\frac{l}{d}$ in der Formel (5) (siehe unten) größer, so daß eine Viskositätserhöhung eintritt. Die Erfahrung zeigt jedoch das Gegenteil.

Da im zweiten Falle der größte Teil der Hauptvalenzketten während der Alterung zerschlagen wird, ist die Viskositätserniedrigung rascher. Man kann daher die rasche Viskositätserniedrigung bei der Probe O—25°C und L—25°C beim Anfang der Alterung so erklären, daß der Einfluß der Abspaltung von langen Ketten auf die Viskosität größer ist als der von kurzen Ketten. (Vgl. S. 151.) Wenn nur im geringsten Grade die Cellulose oxydiert wird, erfolgt die entsprechende Viskositätsverminderung. Aus diesem Grunde ist der Oxydationsmechanismus durch den zweiten Fall zu erklären.

Wie oben erwähnt, ist die Abspaltung der Hauptvalenzketten proportional der absorbierten Menge des Sauerstoffs. Da aber der Ort der Abspaltung wenig bekannt ist und die aus der gealterten Alkalicellulose regenerierte Cellulose aus Hauptvalenzketten von verschiedenen Längen besteht, kann die Beziehung zwischen der absorbierten Menge des Sauerstoffs und der Viskosität nicht leicht erklärt werden.

Ein wichtiger Grund dafür, daß nur eine ganz undeutliche Erklärung für die Alterung der Alkalicellulose gegeben werden kann, ist, daß der Lösungszustand der als Mittel der Viskositätsmessungen benutzten Schweizerlösung wenig bekannt ist.

E. Über den Lösungszustand der Cellulose in der Schweizerlösung.

Die Voraussetzungen, mit denen EINSTEIN seine Viskositätsformel abgeleitet hat und die für uns wichtig sind, sind folgende:

1. Die gelösten Teilchen sind starr und kugelförmig;
2. es gibt keine Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen;
3. es gibt auch keine Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen und Lösungsmittelmolekülen.

Fig. 11.

Für lange Kettenverbindungen paßt die erste Voraussetzung nicht mehr.

Wenn man die Verteilung von gelösten Teilchen, etwa wie in Fig. 11, in schematisch gezeigter Art annimmt, dann muß auch die Wechselwirkung zwischen ge-

lösten Teilchen bei einer ganz verdünnten Konzentration entstehen. Diese Wechselwirkung stammt aus der VAN DER WAALS'schen Kraft und den mechanischen Verschlingungen der Teilchen. Das Strukturviskositätsphänomen ist stärker, wenn die Wechselwirkung, infolge der wachsenden Orientierung der gelösten Teilchen im Kapillar, kleiner wird. Daher ist dieses Phänomen stärker bei höherer Konzentration und bei wachsender Ausflußgeschwindigkeit, die mit dem Druck steigt. Bei längeren Teilchen tritt es auch bei geringerer Konzentration auf. Aus den oben angegebenen Versuchen (Tabelle 1—3) erhält man eine beinahe lineare Beziehung zwischen $\frac{\eta_{sp}}{C}$ und c [12]. Also haben wir in einem kleinen Konzentrationsgebiet:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = A + Bc \tag{1}$$

oder

$$\eta_{sp} = Ac + Bc^2 \tag{2}$$

Die Anzahl der Zusammenstöße von zwei Teilchen ist proportional dem Quadrat der Konzentration. Da die Wechselwirkung proportional der Anzahl der Zusammenstöße ist, ist sie auch proportional dem Quadrat der Konzentration und verursacht eine Erhöhung der Viskosität. Bei noch höherer Konzentration kann man die Zusammenstöße von drei oder mehreren gelösten Teilchen je nach der Konzentration vermuten, also haben wir im allgemeinen folgende Viskositätsformel:

$$\eta_{sp} = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \ldots \tag{3}$$

oder

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = A + Bc + Cc^2 + \ldots \tag{4}$$ [13]

Die allgemeine Annahme, daß die Größe der Teilchen die Höhe der Viskosität bedingt, kann mit der Wechselwirkung so erklärt werden. Je länger die gelösten Teilchen sind, desto mehr kommt die Wechselwirkung bei geringerer Konzentration zum Ausdruck. Bei gleicher Konzentration wird, daher, in einer Lösung von langen Teilchen die Wechselwirkung und damit die Viskosität größer sein als bei kurzen Teilchen.

Es ist bemerkenswert, daß die Wechselwirkung in unserem Sinne ganz eine andere ist, als die STAUDINGER'sche gegenseitige Störung [14] in ihrem physikalischen Sinne.

---

[12] Vgl. O. KRATKY und G. SAITO, Cellulosechem., im Druck.

[13] Die oben erhaltene, beinahe lineare Beziehung (1) zwischen reduzierter Viskosität und der Konzentration muß als ein Teil der großen Kurve (4) betrachtet werden.

[14] H. STAUDINGER, Chem.-Ztg. **59** (1935) 734.

Es gibt auch eine Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen und Lösungsmittelmolekülen entsprechend der VAN DER WAALSschen Kraft. So ziehen die gelösten Teilchen die Lösungsmittelmoleküle mit ihren Nebenvalenzen an. Das ist die Solvatation, die nicht mehr als höchstens ein Zehnfaches übersteigen darf [15]. Da Solvatation von Hundertfachen, die man größtenteils nur mechanisch zu erhalten glaubt, je nach dem Zustand der Lösung, Stillstand oder Bewegung — rasch oder langsam — wahrscheinlich immer verschieden ist, ist es unmöglich, einen solchen Solvatationsgrad zu berechnen.

Die oben geschilderte Überlegung und die Versuche führen nicht zu dem Schlusse, daß die Gestalt der Celluloseteilchen in der Schweizerlösung eine Knäuelform [16] ist. Trotzdem dürfen die gelösten Teilchen nicht als gerade, starre Formen angenommen werden. Die Gestalt des gelösten Teilchens ist festgesetzt durch die Drehbarkeit und den Valenzwinkeln der Sauerstoffbrücke, durch die gegenseitige Wirkung der an den Ketten verbundenen Atomgruppen und durch die Wirkung der Lösungsmittelmoleküle. Die Gestalt der durch derartige Bedingungen im Gleichgewicht stehenden gelösten Teilchen läßt vermuten, daß sie sich durch den Zusatz von Wasser oder anderen Reagenzien oder durch mechanischen Einfluß ständig oder temporär verändert. Deswegen ändert sich die Wechselwirkung der gelösten Teilchen und infolgedessen auch die Viskosität.

Da das Ausgangsmaterial nicht aus gleich langen Ketten besteht und die Oxydation in jeder Kette während der Alterung verschieden ist, ist anzunehmen, daß die Celluloseteilchen in der Schweizerlösung verschieden groß sind. Das Viskositätsphänomen erscheint als Gesamtwert der Wechselwirkungen der verschieden langen Ketten.

Die Bestimmung der Größe des gelösten Teilchens aus dem osmotischen Druck, Gefrierpunktserniedrigung oder Diffusion usw. ist nur in einer solchen Konzentration möglich, in welcher die gelösten Teilchen völlig unabhängig voneinander sind [17]. Es darf dabei keine Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen stattfinden. Da bei der Wechselwirkung der Einfluß der gelösten

---

[15] Vgl. dazu auch: H. STAUDINGER und W. HEUER, Z. physik. Chem. A 171 (1934) 133.

[16] W. KUHN, Kolloid-Z. 68 (1934) 1.

[17] Vgl. R. EISENSCHITZ und B. RABINOWITSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 2522.

Teilchen auf den osmotischen Druck oder Diffusion usw. kleiner und verschieden ist, ist das aus einer solchen Messung berechnete Molekulargewicht (genauer Teilchengröße) verschieden und größer als das tatsächliche [18].

Da das Konzentrationsgebiet, in dem die Proportionalität zwischen relativer bzw. spezifischer Viskosität und Konzentration herrscht, gleich sein muß dem Gebiet, in dem der osmotische Druck bzw. die Gefrierpunktserniedrigung usw. proportional der Konzentration ist, müssen solche physikalisch-chemische Messungen für die Bestimmung der Teilchengröße in dem Konzentrationsgebiet durchgeführt werden, in dem die $\frac{\eta_{sp}}{C}-C$-Kurve horizontal ist.

H. STAUDINGER [19] hat geschrieben, daß die Cellulosemoleküle in Schweizerlösung kleiner sind als im Ausgangsmaterial wegen der Oxydation in der Lösung, doch hat er eine 5000 Å lange Kette berechnet (Mol. Gew. 190.000). Dies ist nur ein Rechnungsresultat, in dem STAUDINGER sein Viskositätsgesetz $\eta_{sp}=K_m M C$ über niedermolekulare Substanzen ohne weiteres für hochmolekulare Substanzen angewendet hat, unter der Annahme, daß bei niedrigerer Konzentration als $\frac{1}{100}$ Grundmol pro Liter die Schweizerlösung der Cellulose ein Sol (ohne gegenseitige Störungen in seinem Sinne) ist.

A. J. STAMM [20] hat mit der ultrazentrifugalen Methode die Sedimentationsgeschwindigkeit der gelösten Teilchen bei verschiedenen Cellulosekonzentrationen in der Schweizerlösung gemessen und hat die Molekülgröße von 38.000 ± 5000 durch die Extrapolation bis zu der Konzentration Null erhalten. Er hat die Sedimentationsformel ohne weiteres für seine Versuche über Celluloselösung (lange Teilchen) angewendet, worüber noch eine ausführlichere Untersuchung notwendig wäre. Doch hat er aber durch Extrapolation zur Konzentration Null einen kleineren Wert als STAUDINGER berechnet [21].

---

[18] Vgl. auch E. H. BÜCHNER und P. J. P. SAMWEL, Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 32. — R. O. HERZOG und D. KRÜGER, Kolloid-Z. **39** (1926) 250. — D. KRÜGER und H. GRUNSKY, Z. physik. Chem. A **170** (1934) 161.

[19] H. STAUDINGER und O. SCHWEIZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3146.

[20] A. J. STAMM, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3047.

[21] Vgl. auch E. O. KRAEMER und W. D. LANSING, Nature **133** (1934) 870.

Da der Gefrierpunkt durch den Zusatz von Cellulose wenig erniedrigt wird[22], dispergieren die Celluloseteilchen in der Schweizerlösung nicht zu $C_6H_{10}O_5$ Einheiten[23].

Der oben geschilderte Lösungszustand gilt für die Schweizerlösung der Cellulose und wahrscheinlich auch für andere Lösungen der Cellulose in Elektrolyten. Für Celluloseester- bzw. Celluloseätherlösungen in organischen Lösungsmitteln muß man aber noch andere Faktoren erwägen.

F. Standardkonzentration der Cellulose und die Viskosität bei dieser Konzentration.

Da eine einfache Beziehung zwischen der Konzentration und der reduzierten Viskosität in kleiner Konzentration besteht, erhält man nach einigen Messungen bei verschiedenen Konzentrationen durch Extrapolation die reduzierte Viskosität bei der Konzentration Null $\left(\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}\right)$.

Die Viskosität bei $c=0$ entspricht dem Zustand des Vakuums, aber der Limeswert von den reduzierten Viskositäten entspricht dem Zustand des idealen Gases. Bei diesem Limeswert verschwindet der Faktor der Konzentration bzw. die Wechselwirkung, daher kann man verschiedene Viskositäten direkt vergleichen.

Wenn es notwendig ist, die Strukturviskosität zu berücksichtigen, muß man mit Hilfe von Messungen bei verschiedenen Drucken durch Extrapolation die Viskosität bei dem Druck Null $\left(\lim_{P \to 0}\right)$ berechnen. Aber bei kleinem Druck ist diese Korrektur nicht immer notwendig, im Gegensatz zur Konzentration.

Derartige Extrapolationen sind auch bei Messungen des osmotischen Druckes, der Gefrierpunktserniedrigung bzw. der Diffusion usw. notwendig und sie gestatten, auch genauere Teilchengrößen zu berechnen. Aber genaue Untersuchungen über die theoretischen Formeln sollen noch ausgeführt werden. Man muß dabei z. B. beachten, daß die Diffusionsformel nach STOKES-EINSTEIN $\left(D=\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}\right)$ über die Lösung für kugelförmig gelösten Teilchen abgeleitet wurde.

---

[22] H. DOHSE, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 279.

[23] Vgl. K. HESS, sein Buch S. 306 und Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 284, 288.

G. Depolymerisation der Cellulose während der Alterung.

E. GUTH[24] hat in unserem Institut die Viskosität der Lösung der hochmolekularen Substanzen mit Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen hydrodynamisch berechnet. Demnach ist die spezifische Viskosität der Lösung, in der die langen starren Rotationsellipsoide von der Länge l und der Dicke d vorhanden sind, durch die Formel (5) gegeben.

$$\eta_{sp} = \frac{1}{30}\left(\frac{l}{d}\right)^2 C_v + K\left(\frac{l}{d}\right)^4 C_v^2 + \ldots \tag{5}$$

K ist ein Faktor von der Größenordnung 10^{-3} und C_v ist die Volumskonzentration. Die Voraussetzungen, die in dieser Formel angenommen wurden, stimmen beinahe mit dem oben geschilderten Lösungszustand überein. Daher kann man die Größenverhältnisse der Teilchen aus der Formel (3), den Experimenten und dieser Formel (5) berechnen. Wenn man das spezifische Volumen der Celluloseteilchen in der Lösung und im festen Zustand gleich annimmt, so erhält man:

$$C_v = \frac{C}{1{\cdot}6} \tag{6}$$

Wenn man den Solvatationsgrad in unserem Sinne als b annimmt, dann ist:

$$C_v = \frac{C}{1{\cdot}6}\, b \tag{7}$$

Durch Einsetzen von (7) in (5) erhält man:

$$\eta_{sp} = \frac{1}{48}\left(\frac{l}{d}\right)^2 bc + \frac{K}{2{\cdot}56}\left(\frac{l}{d}\right)^4 b^2 c^2 + \ldots \tag{8}$$

Die Vergleichung von (8) mit (3) ergibt:

$$A = \frac{1}{48}\left(\frac{l}{d}\right)^2 b \tag{9}$$

Von (4) erhält man als Limeswert:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = A \tag{10}$$

Von (9) und (10) erhalten wir:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{1}{48}\left(\frac{l}{d}\right)^2 b \tag{11}$$

Nun setzen wir voraus, daß die Dicke der gelösten Teilchen bei häufig zerschlagenen sowie bei wenig zerschlagenen Ketten — lange Zeit gealterte sowie kurz gealterte Alkalicellulose — gleich ist, auch wenn die Längen ganz verschieden sind. (Wenn sich Cellulose in der Schweizerlösung in einzelne Haupt-

[24] Kolloid-Z. (1936) im Druck.

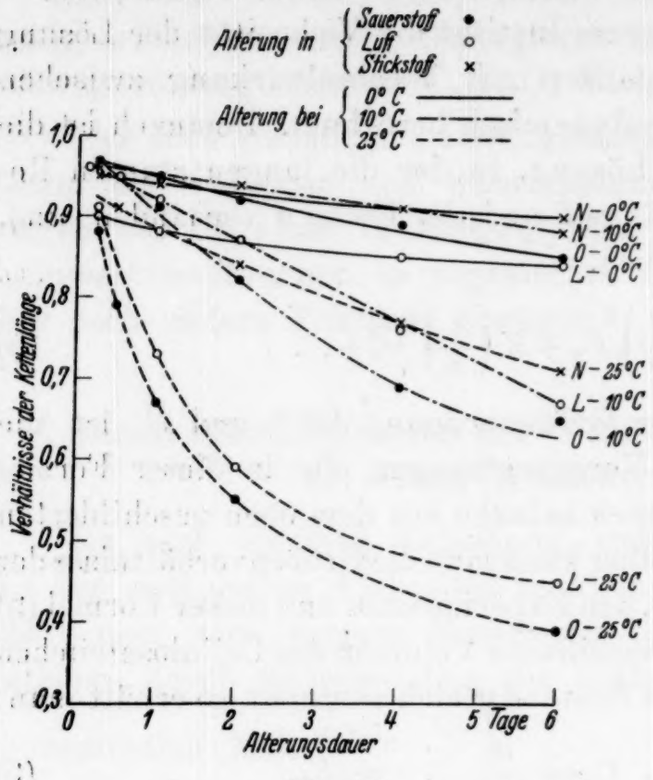


Fig. 12.
Verhältnisse der Kettenlänge.

valenzketten dispergiert, ist diese Voraussetzung vollkommen richtig.) Dann erhält man von (11):

$$l = k\sqrt{\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}} \qquad (12)$$

k bedeutet eine Konstante.

Mit der Formel (12) wurden die Änderungen der Kettenlänge während der Alterung aus den Limeswerten von den reduzierten Viskositäten von Tabelle 1—3 berechnet, die sich aus Tabelle 4 und aus Fig. 12 ergeben, in welcher der gemessene Limeswert $\left(\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = 400\right)$ von der mercerisierten Baumwolle als Einheit angenommen wurde [25]. Die anfänglichen Verschiedenheiten der Verhältnisse der Kettenlänge sind deshalb entstanden, weil die Bedingungen während des Zerfaserns nicht dieselben waren. (Vgl. S. 148.)

Aus der Viskosität allein kann man nicht den absoluten Wert der gelösten Teilchen bestimmen, aber man kann auf folgende Weise die Teilchenlänge berechnen. Aus der Formel (11) erhält man:

$$l = \frac{6 \cdot 93 \times d \cdot \sqrt{\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}}}{\sqrt{b}} \qquad (13)$$

Wenn man annimmt, daß der durchschnittliche Wert von $d = 5$ Å ist und daß die gelösten Celluloseteilchen das gleiche Volumen des Lösungsmittels anziehen, also $b = 2$, dann ist bei der mercerisierten Cellulose:

$$l = \frac{6 \cdot 93 \times 5 \times \sqrt{400}}{\sqrt{2}} = 490 \text{ Å}$$

Dieser Wert stimmt mit den röntgenographisch erhaltenen Längen von Micellen der Größenordnung nach überein [26].

[25] Vgl. die Fußnote [3], S. 141.

[26] H. Mark, Physik u. Chemie der Cellulose, Berlin (1932) S. 163.

Tabelle 4 Verhältnisse der Kettenlängen [27]

Alterung		$\sqrt{\lim_{c\to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}} \Big/ \sqrt{400}$		
Temperatur	Dauer	O	L	N
mercerisierte Cellulose		1·00	1·00	1·00
0° C	6h	0·97	0·90	0·95
	1T	0·95	0·88	0·94
	2T	0·92	—	0·92
	4T	0·89	0·85	0·91
	6T	0·85	0·84	0·90
10° C	3h	—	0·96	—
	6h	0·97	—	0·96
	12h	—	0·95	0·95
	1T	0·91	0·92	—
	2T	0·82	0·87	0·94
	4T	0·69	0·76	0·91
	6T	0·65	0·67	0·88
25° C	6h	0·88	0·91	0·95
	12h	0·79	0·79	0·91
	1T	0·67	0·73	—
	2T	0·55	0·59	0·84
	4T	—	—	0·77
	6T	0·39	0·45	0·71

O = Alterung in Sauerstoff; L = Alterung in Luft; N = Alterung in Stickstoff

Zusammenfassung.

1. Die Alterung der Alkalicellulose wurde bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Dabei wurden die Viskositätsänderungen bei verschiedenen Konzentrationen gemessen.

2. Über den Oxydationsmechanismus während der Alterung wurde diskutiert. Die Oxydation bei der Alterung ist nicht nur eine Micellaroberflächenreaktion.

3. Die Probe, deren gesamte NaOH durch Einleiten von Kohlendioxyd in $NaHCO_3$ umgesetzt wurde, zeigte fast keinen Abbau während der Alterung.

4. Es wurde behauptet, daß die Diskussion über den Depolymerisationsgrad der Cellulose auf indirekte Methode infolge der Eigenschaften ihrer Lösung unmöglich wird, wenn der Lösungszustand unbekannt ist. Es gibt Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen und zwischen diesen und den Lösungsmittelmolekülen. Die Celluloseteilchen in der Schweizerlösung

[27] Vgl. die Fußnote [3], S. 141.

sind nicht knäuelförmig, sondern ziemlich langgestreckt (aber nicht starr und gerade).

5. Die Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen besteht bei langen Kettenverbindungen auch bei ganz verdünnter Konzentration. Je länger die gelösten Teilchen sind, desto mehr kommt die Wechselwirkung bei geringerer Konzentration zum Ausdruck.

6. Die allgemeine Annahme, daß die Größe der Teilchen oder der Dispersitätsgrad die Höhe der Viskosität bedingt, wurde durch die Wechselwirkung der gelösten Teilchen erklärt.

7. Das Phänomen der Strukturviskosität fand ihre Erklärung darin, daß die Wechselwirkung bei größerer Orientierung der gelösten Teilchen mit wachsender Ausflußgeschwindigkeit kleiner wird und so eine geringere Viskosität zur Folge hat.

8. Es wurde darauf aufmerksam gemacht, daß das Molekulargewicht (Teilchengröße), welches durch den osmotischen Druck, die Gefrierpunktserniedrigung oder die Diffusion usw. bei einer Konzentration, in der eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen stattfindet, gemessen wird, viel größer als das wirkliche Molekulargewicht ist. Die Verschiedenheiten der Teilchengröße der Celluloselösung (je nach den Forschern) beruhen darauf, daß die Forscher ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung die klassischen theoretischen Formeln über die Viskosität, den osmotischen Druck bzw. die Diffusion usw., die über kugelförmige Teilchen abgeleitet wurden, für die langen Teilchen angewendet haben.

9. Der Vergleich, die Rechnung und die Diskussion der Viskosität, des osmotischen Druckes bzw. der Diffusion usw. von hochmolekularen Substanzen müssen mit Limeswerten bei $c \rightarrow 0$ durchgeführt werden. Aber genaue Untersuchungen über die theoretischen Formeln sollen noch ausgeführt werden.

10. Beziehungen zwischen der Alterung der Alkalicellulose und den Depolymerisationsgraden der Cellulose während der Alterung unter verschiedenen Atmosphären und Temperaturen wurden klargestellt.

Herrn Prof. Dr. H. MARK möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und deren stete Förderung meinen besten Dank aussprechen.

Zusammenhang von elektrochemisch-konstitutivem und kolloidem Aufbau reinster Farbsole

Von

W. Pauli und F. Lang

Korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien

(Eingegangen am 12. 11. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 12. 1935)

(Mit 14 Textfiguren)

Während über einige kolloide Farbstoffe, in erster Linie das Congorot, auf Grund insbesondere von Messungen des osmotischen Druckes und neuestens des Diffusionskoeffizienten Versuche einer Schätzung des Aggregationsgrades in wässeriger Lösung vorliegen [1], fehlen solche Daten für die mittels Elektrodialyse aus kolloiden Farbsalzen gewonnenen azidoiden Farbsole (Pauli und E. Weiss [2], Pauli und L. Singer [3]), bei denen micellarer und konstitutiver Aufbau und demgemäß auch die Farbe von denen der Salze abweicht. Trotz ihrer einfachen Herstellungsweise und außerordentlichen Reinheit sowie ungeachtet ihres nicht geringen theoretischen Interesses haben diese reinsten kolloiden Farbsole sonst anscheinend keine Bearbeitung gefunden. Das wird zum Teil verständlich, da dieselben wegen ihres hohen Diffusionspotentiales in diesem reinen Zustande weder für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten noch des osmotischen Druckes noch der Sedimentationsdaten in der Ultrazentrifuge

[1] Vgl. dazu vor allem die jüngsten wichtigen Arbeiten von E. Valkó (Trans. Far. Soc. Colloidal Elektrolytes Jan. 1935, pag. 231) und C. Robinson (ebenda pag. 245), welche zugleich die gesamte Literatur berücksichtigen. Die in methodischer und theoretischer Hinsicht überaus aufklärende Arbeit von E. Valkó bedient sich der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten unter anderem der Natriumsalze der kolloiden Disazofarbstoffe Benzopurpurin B, Congorot und Chicagoblau 6B, während die Arbeit von Robinson auch die Bestimmung des osmotischen Druckes heranzieht und von kolloiden Farbsalzen Congorot, Congorubin und 2 Benzopurpurine betrifft. Die von E. Valkó ermittelten Aggregationsdaten des Congorotsalzes (12 bzw. 24 Farbmoleküle $M_g = 696$) wurden von O. Quensel (ebenda pag. 259) unabhängig mittels ultrazentrifugaler Bestimmungen in The Svedbergs Institut gefunden.

[2] Pauli und E. Weiss, Biochem. Z. **203** (1928) 104.

[3] Pauli und L. Singer, Biochem. Z. **244** (1932) 76.

geeignet sind, während Elektrolytzusatz mit der Unterdrückung des Diffusionspotentiales nicht nur die Assoziationsverhältnisse, sondern auch die elektrochemisch-konstitutiven Zusammenhänge verschiebt. Der Fall liegt hier durchaus ähnlich den gelösten, hochgereinigten Eiweißkörpern, die mit diesen Methoden gleichfalls nicht ohne weiters zu erfassen sind. Immerhin gestatten elektrochemische Untersuchungen an den reinsten Farbsolen zunächst Schätzungen des Kolloidäquivalentes und im Zusammenhange mit dem genau bekannten molekularen Gehalt und den konstitutiven, am Farbwechsel erkennbaren Umlagerungen auch manche Aussagen über den kolloiden Aufbau, wofür einige bemerkenswerte Ansätze[2], [3] vorliegen.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche waren bestimmt, vor allem durch das Studium der thermischen und zeitlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Reversibilität sowie durch die vergleichende Beobachtung des Einflusses von Substituenten einen Einblick in die Aggregationsunterschiede solcher kolloider Farbsole und ihrer konstitutiven Abhängigkeit zu gewinnen.

I.

Die hier in Betracht kommenden Farbsole stellen zum Teil typische Kolloidelektrolyte dar mit einem neutralen Kern und ionogenen, aufladenden Komplexen, welche die Gegenionen dissoziieren. Die aufladenden Komplexe und die Kernmoleküle stehen in einem charakteristischen, genetischen, konstitutiven Zusammenhang, dem die elektrochemischen Unterschiede entsprechen, z. B. Pseudoform und ionische Konfiguration oder Salz und Hydrolyseprodukt, wozu sekundäre, für Farbgebung und Assoziationsgrad wesentliche Umlagerungen hinzutreten können. In diesen Eigentümlichkeiten ist eine gewisse Sonderstellung solcher Farbsole unter den Kolloidelektrolyten begründet, die sie von den nächst verwandten Typen, den Proteinen und den Seifensolen, deutlich abhebt. Diese Beziehungen werden an Hand der untersuchten Beispiele deutlich hervortreten.

Die für unsere Zwecke zunächst herangezogene Prüfung der *thermischen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit* hat bei Kolloiden überhaupt nur vereinzelt und noch seltener systematische Anwendung gefunden. Für diese Änderung kommen bei Hydrosolen eine ganze Reihe möglicher Mechanismen in Frage, von denen die wichtigsten hier aufgezählt werden:

Der als Ausdruck der gesteigerten Ionenbeweglichkeit infolge Abnahme des Reibungskoeffizienten des Lösungsmittels wohl bei allen Kolloidelektrolyten wie bei den typischen Elektrolyten auftretende Anstieg der Leitfähigkeit führt insbesondere in höheren Konzentrationen und Temperaturen und bei höherwertigen Elektrolyten schließlich zur Ausbildung eines Maximums mit folgendem Abfall der Äquivalentleitfähigkeit (λ). Diese Maximumbildung hängt gemäß der Formel von DEBYE (hier für 1, 1-wertige Elektrolyte der Konzentration c angegeben)

$$\lambda_\infty - \lambda = 2 \times 0{\cdot}041 \sqrt{c}/\eta \sqrt{D\,T}$$

mit der Abnahme der Dielektrizitätskonstante (D) bei steigender Temperatur (T) zusammen. Eine solche Maximumbildung wurde in der Tat an hochgereinigten azidoiden Solen von Gummi arabicum schon um 70° C nachgewiesen (PAULI und E. RIPPER[4]), konnte hier jedoch mit der temperaturabhängigen Abnahme der Dissoziationskonstante der aufladenden Säure in Zusammenhang gebracht werden. Bei unseren verdünnten azidoiden Farbsolen, die übrigens starke Sulfosäuren darstellen, fand sich keinerlei Maximumbildung der bis 90° C ansteigenden $\varkappa$, t-Kurve.

Wo die aufladenden, ionogenen Komplexe Salze darstellen, kann ihre *Wärmehydrolyse,* z. B. bei positiven Metalloxydsolen, infolge Freisetzung der starken Säure, etwa HCl, einen gesteigerten Leitfähigkeitsanstieg mit wachsender t bewirken, der bei irreversibler Änderung am Metallhydroxyd, etwa infolge Bildung von Anhydroformen, auf Abkühlung nicht vollständig reversibel sein wird. Wir haben keinen Anhaltspunkt für eine solche sekundäre irreversible Änderung am aufladenden Komplex unserer Farbsole durch Wärmehydrolyse. Es wurde an anderer Stelle gezeigt[2], daß auch der CO_2-*Löslichkeit* im Farbsol und ihrer Wärmeabhängigkeit Bedeutung zukommen kann. Eine beim Pt-Sol vorkommende Möglichkeit, daß ein saures Oxyd an der Oberfläche unter Bildung einer komplexen Säure, insbesondere beim Kochen mit Wasser, z. B.

$$Pt^{II}O + 3\,H_2O \rightarrow [Pt^{II}(OH)_4]\,H_2$$

reagiert, wobei neue aufladende Komplexe entstehen[5] und die Aufladung erhöht wird, kommt für unsere Farbsole nicht in Frage.

[4] PAULI und E. RIPPER, Kolloid-Z. 62 (1933) 162.

[5] PAULI und TH. SCHILD, Kolloid-Z. 72 (1935) 165.

Einen anderen Mechanismus der thermischen $\varkappa$-Verschiebung bilden *Aggregationsänderungen* im Sol. Desassoziation durch t-Erhöhung mit der sie begleitenden Oberflächenvergrößerung wird im Sinne einer über die Steigerung der Ionenbeweglichkeit hinausgehenden $\varkappa$-Vermehrung wirken können, wenn die Verfeinerung des Dispersitätsgrades die Gesamtladung durch Zuwachs an aufladenden Komplexen vielleicht auch unter Zunahme des Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ erhöht. Bildet ein inneres Salz einer schwächeren Base einen Hauptanteil der Moleküle, wie wir dies noch bei unseren kolloiden Disazofarbstoffen sehen werden, die sämtliche Aminosulfosäuren darstellen, dann kann die durch Erwärmen gesteigerte Protonabgabe des RNH_2^+ die Überführung der zwitterionischen in die polare Form und damit zugleich die Desassoziation und Abspaltung feindisperser Anteile begünstigen und auf diese Weise $\varkappa$ erhöhen. Während jedoch die Rückbildung der Protonabgabe beim Abkühlen eine momentane ist, wird vor allem die Wiederaggregation der Teilchen, die von der Zahl der Zusammenstöße und ihrer Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, sich als zeitliches Nachhinken der $\varkappa$-Änderung mit wiederabnehmender t bemerkbar machen. Die Bestimmung der *Reversibilität der thermischen $\varkappa$-Änderung* kann somit sehr wertvolle Anhaltspunkte liefern.

II.

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen an dem durch Elektrodialyse von Congorot bereiteten, reinsten *Congoblausol* durchgeführt[6].

Zwecks *Herstellung des Farbsols* wurde das rote Na-Farbsalz mit destilliertem Wasser zu einer möglichst konzentrierten Lösung gebracht, nach Absitzen filtriert und das Filtrat in einem großen Paulischen Elektrodialysator mit 1,5-L Mittelzelle und Pt-Anode gefüllt. Die Spannung an den Elektroden wurde in der ersten Woche von 20 bis 220 V gesteigert, wobei unter Farbumschlag in Blau ein tief blauer Niederschlag absetzte. Schließlich bildete sich eine wasserklare Oberschichte aus, die unter folgendem Aufrühren wiederholt durch Leitfähig-

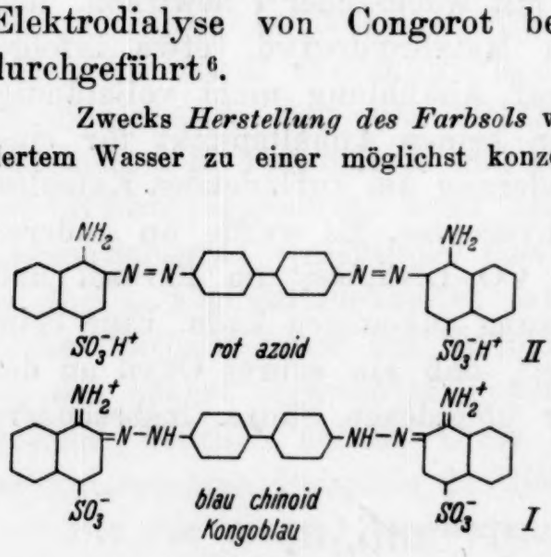


Fig. 1.

[6] Die in der technischen Literatur als Congoechtblau R und B bezeichneten Trisazofarbstoffe haben nur ein Naphtylamin und sind von Congorot konstitutiv weit entfernt. (Künstliche organische Farbstoffe H. E. Fierz-David, 1926, J. Springer.)

keitswasser bis zur Konstanz von $\varkappa = 3 \cdot 10^{-3}$ r. O. ersetzt wurde. Das blaue Sol zeigte dann eine konstante Leitfähigkeit von $1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ r. O. bei 25° C und einem Trockengehalt von 0·11 %, entsprechend einer Molarität von $1{\cdot}68 \cdot 10^{-3} m$ Farbsäure (M = 654). Bezieht man auf die Äquivalentkonzentration (auf Grundlage der Leitfähigkeit berechnet) $H^{\cdot} = 3{\cdot}88 \cdot 10^{-5} n$, so würde sich das mittlere Kolloidäquivalent K, d. i. die auf ein aktives $H^{\cdot}$ entfallende Farbmolekülzahl, mit 43 ermitteln. Es lag somit ein besonders reines Farbsol vor, dessen Teilchenaufbau dem K gemäß dem der typischen anorganischen Sole und nicht einer ionischen Seifenmicelle (Mc Bain) nahestehen wird.

Bezüglich der *konstitutiven* Seite sei hier kurz auf die Betrachtungen von Pauli hingewiesen. Nach diesen ist die blaue Form (I) des Farbmoleküls zugleich zwitterionisch, die rote polar (II), wobei also die starke Sulfosäure ungeändert ionisch bleibt. Der Farbumschlag in Rot kommt nicht durch Änderungen des Dispersitätsgrades, sondern durch die gleichzeitige Umlagerung chinoid → azoid zustande, wie auf verschiedene Weise gezeigt werden konnte[3]. Er ist unabhängig vom kolloiden Zustand und erweist sich völlig analog dem von F. W. Küster[7] aufgeklärten von Methylorange, einer kristalloiden Aminosulfosäure. An unserem Farbsol muß vorwiegend I als Neutralteil, II oder wahrscheinlicher (siehe Fig. 11 *c*) ein halbazoides Farbmolekül als aufladender, ionogener Komplex mit $H^{\cdot}$ als Gegenion angesehen werden. (Siehe Figur 1.) Der zwitterionische Charakter (I) erhöht durch die stärkeren Gitterkräfte die Assoziation. Die rote polare Form (II) erscheint zugleich als Resultat einer Protonabgabe des inneren Salzes (I) an der Aminogruppe. Dem entspricht die Begünstigung des Farbumschlages gegen Rot durch Erwärmen und Verdünnen sowie durch Erhöhung des pH und die deutliche Gegenwirkung der CO_2. Betreffs vieler Einzelheiten darf auf die Arbeit von Pauli und L. Singer (l. c.) verwiesen werden.

Die bereits in einigen vorausgegangenen Untersuchungen erprobten Hilfsmittel, wie gut gerührter Thermostat mit gleichmäßiger Aufwärmungsgeschwindigkeit, welcher auf 1° C je Minute eingestellt wurde, abgeschlossene Leitfähigkeitsgefäße mit Thermometer kamen auch hier zur Verwendung. Außer dem Stammsol von $1{\cdot}1 \cdot 10^{-1}$ % wurde noch ein verdünntes von $1{\cdot}26 \cdot 10^{-2}$ % untersucht. Mit der gleichen Korrektur für $\varkappa_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-6}$ r. O. würde sich aus $\varkappa = 6{\cdot}49 \cdot 10^{-6}$ r. O. ein mittleres Kolloidäquivalent von $K = 20$ für dieses Sol rechnen. Die Verdünnung ist also mit einer starken Abnahme des Kolloidäquivalentes einhergegangen, d. h. die gleiche Teilchenmasse führt nun eine etwas über doppelt so große freie Ladung.

Wir bringen zunächst einen Überblick über den Gang der Leitfähigkeit des *konzentrierteren* Congoblausols mit der Temperatur bei Erwärmen auf 90° C und wieder Abkühlen.

Die folgende Tabelle 1 (*a*, *b*, *c*) enthält die Daten für Congoblausol $1{\cdot}1 \cdot 10^{-1}$ %, I*a* ist das Sol nach Fertigstellung, I*b* nach drei Wochen und I*c* nach weiteren sieben, also im ganzen zehn Wochen.

---

[7] F. W. Küster, Z. anorg. allg. Chem. **13** (1897) 135; J. chem. Soc. London **7** (1898) 64.

Tabelle 1.
Congoblau $c = 1{,}10 \cdot 10^{-1}$ %.

t^0 C	Ia $\varkappa \cdot 10^5$	Ib $\varkappa \cdot 10^5$	Ic $\varkappa \cdot 10^5$
15	1·53	1·53	—
20	1·73	1·68	—
25	1·92	1·84	1·63
30	2·00	2·00	1·78
35	2·17	—	—
40	2·30	2·44	2·04
45	2·44	—	—
50	2·65	2·86	2·29
60	3·06	3·25	2·62
70	3·44	3·70	3·06
80	4·35	4·35	3·73
90	5·18	5·18	4·73
80	4·44	4·44	3·97
70	3·97	4·13	3·38
60	3·46	3·67	3·12
50	3·05	3·16	2·75
45	2·87	—	—
40	2·65	2·81	2·44
35	2·49	—	—
30	2·30	2·40	2·09
25	2·08	2·21	1·92
20	1·91	2·03	—
15	1·72	1·79	—

Figur 2 gibt den Versuch I*b* und I*c* wieder. Die Kurven I*a* und I*b* liegen nahe beieinander. Jede Kurve besteht aus zwei Schenkeln, von denen der obere den Rücklauf bei Abkühlung anzeigt. Wir sehen daraus, daß erstens die Leitfähigkeit des Congoblausols stärker als linear mit t ansteigt und daß zweitens beim nachträglichen Temperaturabfall die Leitfähigkeit stets höher bleibt als bei gleicher t im Temperaturanstieg. Die absteigende $\varkappa$, t-Kurve liegt beträchtlich über der auf-

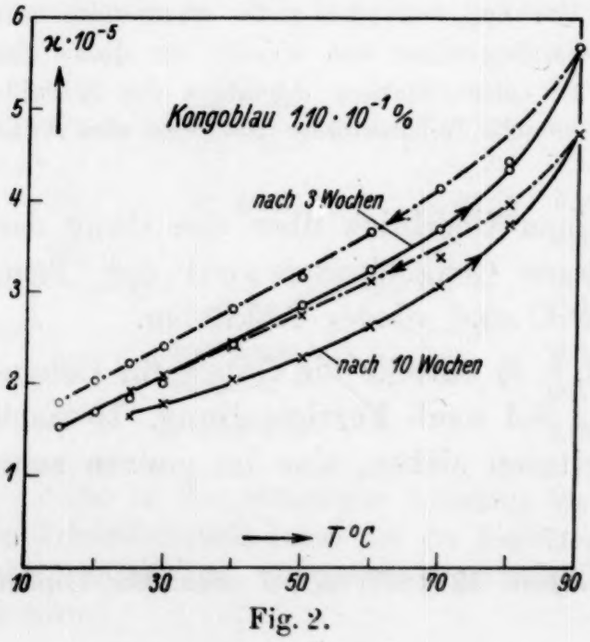


Fig. 2.

steigenden. Beim Stehen dieses Sols geht jedoch das $\varkappa$ mit der Zeit nicht nur zum ursprünglichen Ausgangswerte zurück, sondern merklich unter denselben. Die Verhältnisse werden noch durch die folgende Figur 3 verdeutlicht, welche den zeitlichen Gang der Werte bei 25° C vor (Kurve 1) und nach dem Erwärmen (Kurve 3), sowie bei 90° C (Kurve 2) angibt. Die Kurve 1 zeigt unmittelbar, daß bis 10 Wochen noch eine merkliche Abnahme von $\varkappa$ reicht, daß also das Gleichgewicht in bezug auf $\varkappa$ im Sol beim Stehen noch nicht erreicht ist. Aber auch die Kurve 2 bei 90° C zeigt einen parallelen zeitlichen Abstieg, entsprechend dem Umstande, daß in Figur 1 sämtliche korrespondierenden Punkte der Kurve I*c* unterhalb derjenigen von Kurve I*b* gelegen sind. Die Erklärung dieses Verhaltens dürfte sein, daß das konzentriertere Congoblausol beim Stehen mit der Zeit *zunächst eine Zunahme der Aggregation* unter Abnahme der Oberfläche und damit an der elektrischen Leitfähigkeit beteiligten, ionogenen Komplexe erfährt. Hingegen findet beim Erwärmen infolge der Aminolyse der Moleküle des inneren Farbsalzes (Form I) eine Vermehrung der aufladenden Komplexe (Form II) und damit eine unverhältnismäßige Steigerung von $\varkappa$ statt, die sich in dem konvexen Verlauf der $\varkappa$, t-Kurven äußert.

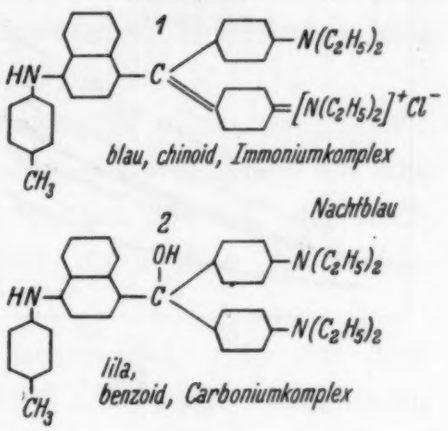


Fig. 3.

In hochverdünnten Lösungen des blauen Farbsols kann diese Wärmeaminolyse und begleitende Desassoziation nahe alle Farbmoleküle erfassen und es kommt zum Farbumschlag in Rot. Pauli und L. Singer [3] haben diesen Umschlagpunkt erst in der Verdünnung $2 \cdot 10^{-3}$ % Congoblausol bei 90° C erreichen können und es ist verständlich, daß er in unseren weit konzentrierteren Farbsolen nicht zu treffen war. In diesen Solen hat jedoch die thermische Aminolyse und die Zunahme der polaren Farbmoleküle II sich nicht nur als steilerer Anstieg von $\varkappa$, sondern, infolge der begleitenden Desaggregation, als Hysteresis des Abfalles von $\varkappa$ beim Abkühlen des Soles geäußert. Nach früheren Erfahrungen[2] begünstigt CO_2-Zutritt beim Congoblausol die blaue, zwitterionische Form und so könnte dieser auch an der zeitlichen, zunehmenden Aggregation des Sols beim Stehen mitwirken. Daß aber diese CO_2-Wirkung nicht allein ausschlaggebend ist, lehren die folgenden Beobachtungen am *verdünnten* Farbsol.

Auch das verdünnte Congoblausol von $1{\cdot}26 \cdot 10^{-2}$% zeigt, wie Tabelle 2 und die folgende Figur 4 lehrt, erstens den unverhältnismäßigen Anstieg von $\varkappa$ mit t und zweitens das Auseinandergehen der ansteigenden und absteigenden $\varkappa$, t-Kurven. Deutlich ist hier gegen Figur 2 der merklich stärkere Anstieg und das stärkere Zurückbleiben des absteigenden Schenkels, also die zurückbleibende Reversibilität der $\varkappa$-Änderung erkennbar. Beides wäre nach dem Gesagten aus der stärkeren Aminolyse und Desassoziation des verdünnten Sols und der verlangsamten Rückbildung der letzteren leicht verständlich.

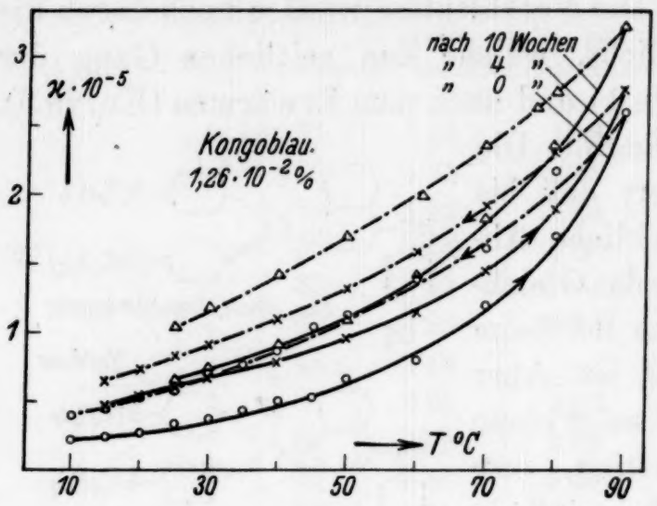


Fig. 4.

Tabelle 2. Congoblausol $1{\cdot}26 \cdot 10^{-2}$%.

t^0 C	IIa $\varkappa \cdot 10^5$	IIb $\varkappa \cdot 10^5$	IIc $\varkappa \cdot 10^5$
15	0·241	0·470	—
20	0·277	0·532	—
25	**0·337**	**0·599**	**0·649**
30	0·367	0·658	0·728
35	0·399	—	—
40	0·499	0·783	0·900
45	0·530	—	—
50	0·662	0·958	1·12
60	0·799	1·15	1·43
70	1·20	1·44	1·82
80	1·69	1·89	2·36
90	2·60	2·76	3·22
80	2·16	2·31	2·75
70	1·62	1·91	2·36
60	1·39	1·59	1·98
50	1·13	1·32	1·70
45	1·04	—	—
40	0·867	1·10	1·42
35	0·768	—	—
30	0·695	0·907	1·19
25	0·569	0·826	1·05
20	0·530	0·734	—
15	0·440	0·648	—

Hingegen besteht eine gegensinnige Abweichung im zeitlichen Gange von $\varkappa$ beim Stehen des verdünnten Soles gegenüber dem konzentrierteren, wie es in Figur 4 darin zum Ausdrucke kommt, daß die späteren Messungen — eine Bestimmung wurde gleich (II*a*), eine vier (II*b*) und eine zehn Wochen (II*c*) nach der Herstellung vorgenommen — immer höhere Werte liefern als die vorausgehenden. Beim konzentrierteren Sol findet sich das entgegengesetzte Verhalten (Figur 2).

Der gleiche Unterschied tritt auch an der nächsten Figur 5 (vgl. mit Figur 3) zutage, bei welcher der stete Anstieg an den ersten drei Messungen bei 25° (1) gut erkennbar ist. Er markiert sich auch bei 90° und unmittelbar nach dem Abkühlen. (Kurve 2 und 3.)

Aus den Beobachtungen am verdünnten Sol, das aus dem konzentrierteren bereitet worden war, darf man wohl entnehmen, daß die Verdünnungsaminolyse am Farbmolekül zu einer mit der Zeit fortschreitenden Desaggregation mit der zugehörigen $\varkappa$-Erhöhung führt. Diese leitet übrigens, wie eine letzte Messung nach 16 Wochen (Figur 5) lehrte, schließlich zu einem stabilen Aggregationszustand. Bei dem konzentrierteren Sol, das, wie ausgeführt, eine zeitliche Abnahme von $\varkappa$, also allmähliche Aggregationsvermehrung anzeigt, war das Gleichgewicht offenbar in zehn Wochen noch nicht erreicht worden. Von besonderem Interesse ist der Umstand, daß die erste Erwärmung des verdünnten Sols nicht genügte, um die Einstellung auf das Aggregationsgleichgewicht in der Weise herbeizuführen, daß das Sol beim Abkühlen auf der höheren Zerteilung verharrte, sondern daß die Desaggregation erst beim Stehen weiterschritt. Möglicherweise bedurfte die dazu nötige Durchreaktion noch einer längeren Zeit.

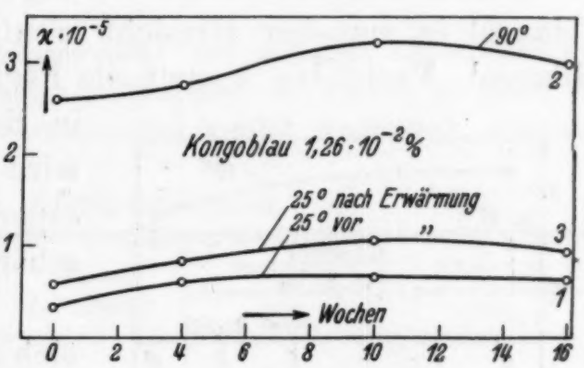


Fig. 5.

III.

In ähnlicher Weise wie das azidoide Congoblausol wurde zunächst das positive *Nachtblausol* aus der Gruppe der Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe, dessen Vergleich uns von großem Interesse erschien, in hochgereinigtem Zustand gewonnen und untersucht.

Bereitung und Kennzeichnung des Farbsols: Eine möglichst gesättigte Lösung des Farbstoffes wurde zwischen Pergamentpapiermembranen, die wie stets am Institute (Waschung mit verdünntem Ammoniak, tagelanges Wässern und tagelange ED in destilliertem Wasser bei 220 V) gereinigt waren, innerhalb einer Woche, von 15 bis zu 220 V ansteigend, elektrodialysiert. Mit dieser Spannung wurde die ED dann bis zur Leitfähigkeitskonstanz des Sols fortgesetzt, das zum Schlusse vom Sediment befreit wurde. Dabei hat das Sol einen *Farbumschlag gegen Lilarosa* erfahren. Man konnte so zu einem Trockengehalt von $8{\cdot}61 \cdot 10^{-2}$ % bei einer Leitfähigkeit $\varkappa = 7{\cdot}33 \cdot 10^{-6}$ r. O. gelangen. Da es sich hier um ein basoides Farbsalz handeln muß, ermittelt sich das Molekulargewicht (wegen des unsicheren Gegenions nur annähernd) mit 522. Das würde einer analytischen Molarität unseres Sols von $1{\cdot}64 \cdot 10^{-3}$ entsprechen. Aus der Leitfähigkeit läßt sich (nach einer Korrektur von $3 \cdot 10^{-6}$ für $\varkappa_{H_2O}$ im gestandenen Sol) eine Normalität der freien Ladung von $4 \cdot 10^{-5} n$ und daraus ein mittleres Kolloidäquivalent von $K = 41$ Farbmolekülen je freie Ladung schätzen, eine durchaus plausible Größe. Wie beim Congoblausol tritt mit der Verdünnung auch beim Nachtblausol ein Abfall des mittleren Kolloidäquivalentes auf.

In *konstitutiver* Hinsicht liegen die Verhältnisse beim Nachtblausol in mancher Hinsicht weniger eindeutig als beim Congoblausol. Nachtblau kommt als Farbsalz mit Chlorionen als Anion in den Handel. Diese blaue Form wird als einwertiges Kation mit dem *chinoiden* Imoniumkomplex I angesehen.

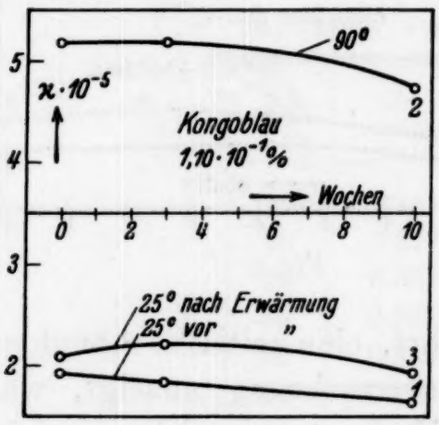


Fig. 6.

Die ED des Farbsalzes wird sich als gesteigerte Hydrolyse unter Wegführung von HCl vollziehen. Die mit dem Farbumschlag verbundene Desmotropie würde eine *benzoide* (II) Form an Stelle der chinoiden ergeben. Sehr verbreitet ist die Ansicht, daß für einen solchen Farbwandel (Chromotropie HANTZSCH) das Erhaltenbleiben des ionischen Charakters des Farbmoleküls, hier etwa Bildung einer Carbeniumform[8] aus einem Imonium, die Voraussetzung darstellt. Vom kolloidchemischen Standpunkt würde diese Auffassung, deren allgemeine Gültigkeit durchaus nicht unbestritten ist, den stark lyophoben und suspensoiden Charakter und die sehr ausgeprägte Aggregationstendenz und Sedimentationsneigung unseres hochgereinigten Farbsols ohne zusätzlichen An-

[8] Nach W. DILTHEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1835 und F. ARNDT (ebenda **63** (1930) 3121), soll es statt Carbonium richtiger Carbenium heißen, dahier ein positives Zentralatom vorliegt, welches gegenüber negativen Liganden eine niedrigere Bindungszahl betätigt, der umgekehrte Fall wie bei Oniumformen.

nahmen[9] nicht verständlich machen. Wir möchten deshalb vorläufig nur die Umwandlung chinoid → benzoid bei Vergrößerung des p_H, analog der von chinoid → azoid beim Congoblausol, nicht aber die volle Erhaltung des ionischen Charakters beim Nachtblausol als genügend gesichert erachten. Jedenfalls würde die Erhaltung des ionischen Charakters in der Farbbase eine entsprechend hohe Basenstärke derselben voraussetzen. Das wäre allerdings etwa bei dem Vorliegen von alkylierten Aminogruppen nach der Analogie mit Ammoniak und Tetraäthylammoniumhydroxyd denkbar und könnte auch durch den Hinweis gestützt werden, daß das Fuchsin mit seinen nicht alkylsubstituierten schwachen Aminogruppen den farblosen Carbinol als Base bildet. Auch dann bleibt jedoch das Problem der p_H-Empfindlichkeit an dem einen Benzolring bestehen, das ist die Strukturänderung in der inneren Sphäre des Komplexions beim Wechsel des äußeren Anions.

Auch die folgenden *Verteilungsversuche* mit reinstem *Chloroform* und *Toluol* sind in diesem Zusammenhang von Interesse. Es wurden je 10 cm^3 Sol $7 \cdot 10^{-3}$% mit 5 cm^3 organischem Lösungsmittel kräftig geschüttelt. Ablesung nach mehreren Tagen.

Tabelle 3. *A.* Mit Chloroform.

Ausgeschüttelte Lösung	Farbe der Lösung	Farbe der oberen Schicht: H_2O	Farbe der unteren Schicht: $CHCl_3$
Nachtblau allein 0·007% . .	lilarosa	farblos	karmin
„ + $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ *n* NaOH . .	„	„	„
„ + $1 \cdot 10^{-3}$ *n* CH_3COOH .	violett	„	dunkelblau
„ + $1 \cdot 10^{-2}$ *n* CH_3COOH .	violettblau	„	„
„ + CO_2	„	„	karmin
„ + $1 \cdot 10^{-1}$ *n* CH_3COOH .	dunkelblau	„	dunkelblau
„ + $1 \cdot 10^{-3}$ *n* HCl	„	„	ultramarin
„ + $1 \cdot 10^{-3}$ *n* H_2SO_4 . .	„	„	violett
„ + Alkohol Endc. = 30%	ultramarin	„	ultramarin
„ + $1 \cdot 10^{-2}$ HCl	„	„	„
„ + $1 \cdot 10^{-2}$ *n* H_2SO_4 . . .	„	„	„
„ + $1 \cdot 10^{-1}$ *n* HCl	hellblaugrün	„	„
„ + $1 \cdot 10^{-1}$ *n* H_2SO_4 . .	„	„	dunkelblau

[9] Solche Annahmen wären etwa das Gleichgewicht zwischen einer ionischen Carbeniumform der Farbbase und ihrer Pseudoform, welche die Assoziation vermitteln würde, oder eine starke Verschiebung des Löslichkeitsproduktes der Farbbase gegenüber dem Salz, was gleichfalls die Aggregation ändern würde. Im Sinne einer Definition von F. Arndt (Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2965) könnte man die zweite Form des Nachtblau (Fig. 6), da beide „die gleiche gegenseitige Lage aller Atomkerne aufweisen und sich nur durch Bindungen und Ladungen unterscheiden", als *Zwischenstufe* bezeichnen.

B. Mit Toluol.

Ausgeschüttelte Lösung	Farbe der Lösung	Farbe der unteren Schicht: H_2O	Farbe der oberen Schicht: Toluol
Nachtblau allein 0·007% . . .	lilarosa	farblos	karmin
„ + $1\cdot10^{-1}$, $1\cdot10^{-2}$, $1\cdot10^{-3}n$ NaOH . .	„	„	„
„ + $1\cdot10^{-3}n$ CH_3COOH .	violett	„	„
„ + $1\cdot10^{-2}n$ CH_3COOH .	violettblau	hellblau	„
„ + CO_2	„	farblos	„
„ + $1\cdot10^{-1}n$ CH_3COOH .	dunkelblau	hellblau	„
„ + $1\cdot10^{-3}n$ HCl	„	farblos	„
„ + $1\cdot10^{-3}n$ H_2SO_4 . .	„	„	„
„ + Alkohol Endc. = 30%	ultramarin	hellblau	„
„ + $1\cdot10^{-2}n$ HCl	„	„	violettrot
„ + $1\cdot10^{-2}n$ H_2SO_4 . . .	„	farblos	karmin
„ + $1\cdot10^{-1}n$ HCl	blaugrünhell	hellgrün	hellblau
„ + $1\cdot10^{-1}n$ H_2SO_4 . . .	„	„	rosa

Das Toluol färbte sich beim Schütteln mit Nachtblausol 0·007% karmin, und dieses geht bei längerem Schütteln vollständig in das Toluol über. Diese Toluollösung wurde dann mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt: Das Leitfähigkeitswasser blieb farblos.

Die Nachtblaulösung (0·007%) wurde mit der gleichen Menge Alkohol versetzt: (blau), der Alkohol war mit Lackmuspapier auf Säurefreiheit geprüft. Diese blaue (alkoholisch-wässerige) Lösung bleibt beim Schütteln mit Toluol blau, das Toluol färbt sich dabei hochrot. Zugefügte NaOH (einige Tropfen $n/10$ bis 20 cm^3) bewirkten Entfärbung der blauen alkoholisch-wässerigen Lösung, das Toluol färbte sich stärker rot.

Als wichtigste Ergebnisse dieser Ausschüttelversuche seien genannt:

1. Alkalilauge bis $1\cdot10^{-1}n$ verändert den Farbton unseres lilarosa Sols nicht.

2. Starke Säure in niederen Konzentrationen färbt blau, von $10^{-1}n$ an hellblaugrün. Letztere Polychromie könnte mit einer beginnenden Reaktion der zweiten $N(C_2H_5)_2$-Gruppe (am benachbarten Ring) mit HCl zusammenhängen und die Färbung des zweiwertigen Farbkations anzeigen.

3. Bemerkenswert ist die Blaufärbung, also Begünstigung der chinoiden Form, in säurefreiem verdünnten Alkohol.

4. Der Übergang des Farbmoleküls in Chloroform und Toluol erfolgt in der roten, benzoiden Form, in Toluol auch aus stärker sauren Lösungen, z. B. $1\cdot10^{-1}n$ H_2SO_4 und unter $1\cdot10^{-1}n$ HCl.

Der Übergang des Farbsols, auch aus recht sauren wässerigen Lösungen, in das organische Mittel kann unter Entfärbung der wässerigen Schicht vollständig sein. Das ist namentlich bei $CHCl_3$ ausgesprochen. Eine interessante Va-

riante bildet die weniger vollständige Ausschüttelbarkeit von essigsauren und alkoholischen Lösungen mittels Toluol. Die Färbungen in den angeführten organischen Lösungsmitteln sind wohl mit dem Auftreten der Desmotropie vereinbart, machen aber der Annahme einer ionischen roten Form in $CHCl_3$ und Toluol gewisse Schwierigkeiten.

Nach den angeführten Erfahrungen besteht *Übereinstimmung* von Congoblausol mit dem Nachtblausol darin, daß die blaue Form chinoid ist und sich mit abnehmendem p_H einstellt. Gleichfalls konstitutiv verständlich erscheinen die *Unterschiede,* daß nämlich die Elektrodialyse der beiden Farbsalze beim Congofarbstoff die Umwandlung Anion → Zwitterion (Rot → Blau), bei Nachtblau die von Kation → Pseudoform (oder statt der letzteren ein anderes Kation) (Blau → Rosa) also entgegengesetzte Farbverschiebung bewirkt, sowie der entgegengesetzte Ladungssinn der beiden gereinigten Sole. Auch die stärkere Assoziation der blauen zwitterionischen im ersten und einer roten ionischen oder Pseudoform im zweiten Falle würden dem Verstehen keine Schwierigkeiten bereiten.

Für das gereinigte Nachtblausol kommen als Gegenion Reste des ursprünglichen Cl' oder aus der Reaktion von OH' mit CO_2 entstandenes HCO_3' in Betracht. Als *Neutralteil* muß das benzoide Molekül angesprochen werden, als *aufladendes,* komplexes Kation können Reste der chinoiden Form als Imonium oder carbeniumartige, im Gleichgewichte mit einer Pseudoform stehende, ionische Farbmoleküle der Teilchenoberfläche in Frage stehen. Im ersten Falle bestünde der ohne weiteres verständliche Unterschied, daß beim Congoblausol die azoide, beim Nachtblausol die chinoide Form die Aufladung vermittelt.

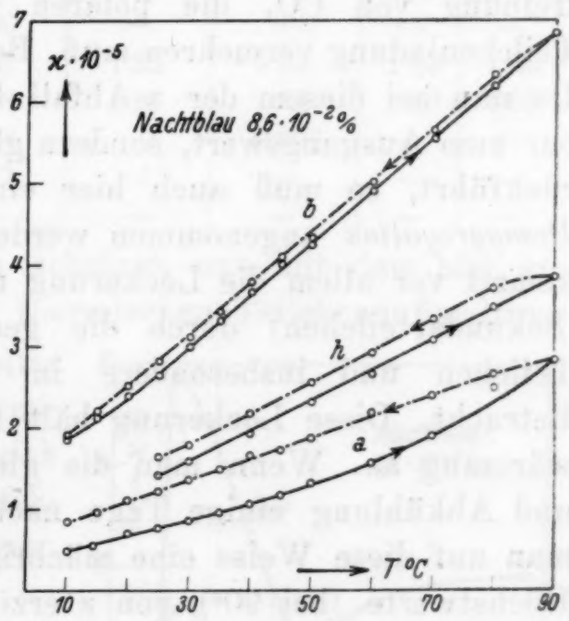


Fig. 7.

Die obenstehende Figur 7 und die Tabellen 4 und 5, die auch die zeitlichen Intervalle der Versuche enthalten, geben für einige Beispiele ein Bild des Verlaufes der $\varkappa$, t-Kurven und ihrer Reversibilität.

Die Versuche zeigen zum Unterschiede vom Congoblausol einen nahezu linearen Anstieg von $\varkappa$ mit der Temperatur. Dieses

Tabelle 4. Nachtblau $c = 8{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ %.

t^0 C	Sofort nach Fertigstellung	Nach drei Tagen	
	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$
10	4·99	8·72	10·8
15	5·52	9·97	12·0
20	6·35	10·9	13·5
25	7·33	12·2	14·9
30	7·95	13·6	16·3
35	8·63	15·3	18·0
40	9·42	16·6	19·5
45	10·2	18·0	20·9
50	11·1	19·6	22·5
60	13·1	22·7	25·6
70	17·0	25·4	28·7
80	20·8	28·8	30·6
90	26·0	32·4	32·4

Verhalten wäre konstitutiv daraus verständlich, daß beim Congoblausol sowohl gesteigerte Aminolyse als auch etwaige Austreibung von CO_2 die polaren Farbmoleküle, also die freie Teilchenladung vermehren muß. Beides fällt beim Nachtblau fort. Da nun bei diesem der $\varkappa$-Abfall bei Abkühlung nicht unmittelbar zum Ausgangswert, sondern gleichfalls zu einem höheren zurückführt, so muß auch hier eine die Erwärmung begleitende *Desaggregation* angenommen werden. Als Mechanismus derselben kommt vor allem die Lockerung und Spaltung von Aggregaten[10] (Sekundärteilchen) durch die gesteigerte Wärmebewegung der Teilchen und insbesondere in der Gegenionenatmosphäre in Betracht. Diese Lockerung hält noch einige Zeit nach der Erwärmung an. Wenn man die gleiche Prozedur der Erwärmung und Abkühlung einige Tage nacheinander wiederholt, so kann man auf diese Weise eine mächtige Erhöhung der Anfangs- und Höchstwerte (bei 90°) von $\varkappa$ erzielen. Das geht noch deutlicher als aus Figur 7 aus der Figur 8 hervor, die das Analogon zu Figur 3 darstellt. Sie zeigt zugleich, wie mit der Zeit die Aggregation, erkennbar am Gange von $\varkappa$, wieder dem Ausgangszustand zustrebt, der also ein relatives, stabiles Gleichgewicht darstellt.

[10] In ähnlicher Weise könnte auch ein erheblicher positiver Temperaturkoeffizient der Löslichkeit der Farbbase einen Umbau in kleinere Assoziate befördern.

Tabelle 5. Nachtblau $8{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ % [11].

t^0 C	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*
	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$
10	0·499	1·88	2·07	—	—	—	—	—
15	0·554	2·12	2·44	0·959	—	—	—	—
20	0·703	2·40	2·70	1·06	—	0·636	—	—
25	0·765	2·65	3·04	1·19	0·727	0·727	1·13	1·44
30	0·865	2·99	3·38	1·32	0·831	0·799	1·25	1·59
35	0·958	3·32	3·75	1·47	—	—	—	—
40	1·07	3·66	4·10	1·61	0·997	0·978	1·50	1·93
45	1·17	4·00	4·50	1·81	—	—	—	—
50	1·32	4·24	4·78	1·91	1·20	1·20	1·78	2·31
60	1·57	4·89	5·62	2·25	1·47	1·41	2·04	2·65
70	1·91	5·53	6·36	2·61	1·85	1·82	2·36	3·06
80	2·49	6·19	6·98	2·87	2·31	2·27	2·62	3·49
90	2·83	6·84	7·72	3·32	2·68	2·66	2·97	3·84
80	2·65	6·32	—	3·24	2·61	2·56	2·70	3·71
70	2·39	5·64	—	2·94	2·40	2·31	2·46	3·34
60	2·18	4·99	—	2·59	2·15	2·08	2·11	2·93
50	1·88	4·33	—	2·25	1·87	1·79	1·89	2·56
45	1·73	4·10	—	2·12	—	—	—	—
40	1·67	3·78	—	1·93	1·59	1·53	1·62	2·18
35	1·50	3·43	—	1·80	—	—	—	—
30	1·38	3·11	—	1·61	1·33	1·25	1·32	1·80
25	1·22	2·81	—	1·48	1·21	1·14	1·20	1·65
20	1·11	2·51	—	1·30	—	0·996	—	—
15	0·987	2·21	—	1·17	—	—	—	—
10	0·852	1·92	—	—	—	—	—	—

Die angeführten Beobachtungen scheinen uns mit dem hier angenommenen Mechanismus der thermischen Teilchenaufspaltung gut vereinbar. Für eine gleichzeitig konstitutive Erklärung der thermischen Desaggregation, wie sie sich bei den Congofarbstoffen ergibt, fehlen beim Nachtblau die Unterlagen.

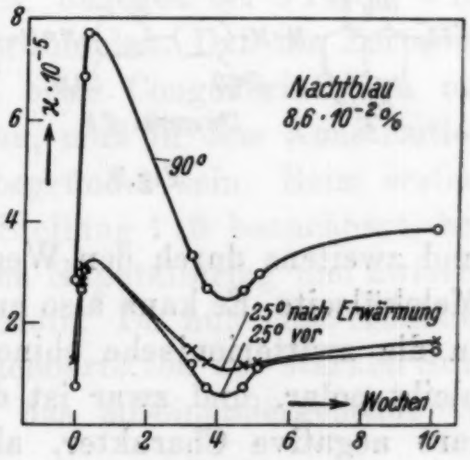


Fig. 8.

IV.

1. In einer weiteren Versuchsreihe wurde es unternommen, den Einfluß von verschiedenen Substituenten und ihrer Stellung auf die

[11] *a* Sol sofort, *b* 1 Tag, *c* 2 Tage, *d* 23 Tage, *e* 26 Tage, *f* 33 Tage, *g* 36 Tage, *h* 71 Tage nach der Herstellung. In allen Versuchen die gleiche Probe vor Verdunstung sorgfältig geschützt verwendet.

elektrochemisch-konstitutiv bedingten Assoziationsverhältnisse in unseren hochgereinigten azidoiden Disazofarbsolen festzustellen. Wie beim Congoblausol können auch bei *Congorubin, Congokorinth G, Benzopurpurin 4B* und *Chicagoblau 6B* durch Elektrodialyse die elektrolytfreien blauen Farbsole mit $H^{\cdot}$ als Gegenion dargestellt werden. Von dieser Gruppe ist den erstangeführten gemeinsam, daß sie wie das Congorot zwei Sulfogruppen aufweisen, während Chicagoblau vier Sulfogruppen enthält. Im folgenden sollen deshalb die ersten gemeinsam behandelt und am Schlusse das Chicagoblau ausgeführt werden.

Bereitung der Sole: Sämtliche dieser Farbsole konnten durch eine von 5 bis 220 V allmählich in der Spannung gesteigerte Elektrodialyse aus den möglichst konzentrierten Lösungen der Farbsalze gewonnen werden. Dabei schlugen diese gegen Blau um und setzten schließlich aus klarer, farbloser Oberschicht einen Niederschlag ab. Dieser wurde immer wieder mit neuem Leitfähigkeitswasser zum Sol aufgeschwemmt und weiter elektrodialysiert, bis die Leitfähigkeit schließlich konstant blieb. Auf diese Weise wurden die reinen Stammsole von Congorubinblau $9{,}87 \cdot 10^{-2}\%$, Congokorinthblau $1{,}2 \cdot 10^{-1}\%$, Benzopurpurinblau $1{,}28 \cdot 10^{-1}\%$, Chicagoblau $1{,}04 \cdot 10^{-1}\%$ hergestellt.

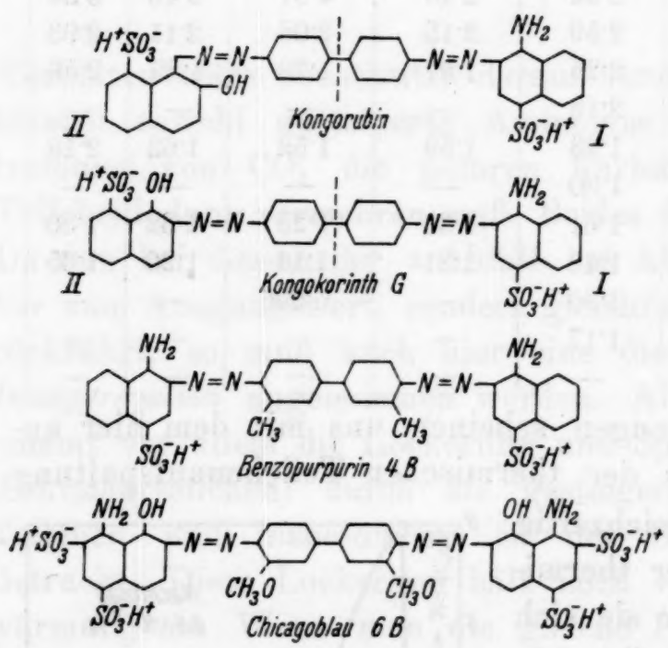


Fig. 9.

Die Konstitution geht aus den folgenden Formelbildern hervor, welche die rein polare, azoide Form wiedergeben:

Betrachten wir nun zunächst die Verhältnisse bei Congorubinblau und Congokorinthblau. Dieselben unterscheiden sich von Congoblau erstens durch Hinzutreten einer phenolischen OH-Gruppe und zweitens durch den Wegfall einer Aminogruppe in derselben Molekülseite. Es kann also nur die eine Hälfte (I) eine Umlagerung in die zwitterionische chinoide Form erfahren, die andere (II) bleibt polar, und zwar ist durch das saure Hydroxyl dieser polare negative Charakter, also die Säurestärke erhöht. Da die Säuredissoziationskonstante K_c^S für das innere Salz (I) die Hydrolysenkonstante der basischen Gruppe darstellt, so bedeutet ihre Erhöhung zugleich gesteigerte Aminolyse der Imoniumform.

Schreibt man nämlich im Sinne von Brönsteds Definition von Säure (1) und Base (2) für unsere zwitterionische Aminosulfosäure

$$^{+}A^{-} \rightarrow A^{-} + H^{+} \ldots (1) \text{ und } A^{-} + H\,O \rightarrow {}^{+}A^{-} + OH^{-} \ldots (2),$$

so lauten die Reaktionsgleichungen für die Säure- und Basendissoziationskonstante K_c^S und K_c^B

$$K_c^S = \frac{C_H \cdot C_{A^-}}{C_{^+A^-}} \text{ und } K_c^B = \frac{C_{OH} \cdot C_{^+A^-}}{C_{A^-}},$$

woraus sich unter Einsetzung der Wasserdissoziationsgleichung

$$C_{OH} = \frac{kw}{C_H}$$

zugleich die Hydrolysengleichung der basischen Gruppe ergibt

$$K_c^S = \frac{kw}{K_c^B}.$$

Vom Congoblau unterscheiden sich also Congorubinblau[12] und Congokorinthblau durch die Halbierung des Höchstgehaltes an innerem Salz und durch die erhöhte Aminolyse der basischen Gruppe. Hier wird schon durch genügende Verdünnung die Aminolyse derselben, also die Umwandlung in die rote azoide Form aus dem blauen chinoiden Farbsol eintreten. So fanden auch Pauli und L. Singer (l. c.), daß die Existenz des reinen Congorubinblau mit $7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}\%$ nach unten begrenzt ist, unterhalb dieser Konzentration geht es mit fortschreitender Verdünnung durch Violett in Rot über. Das Congokorinthblausol zeigt überhaupt einen violetten Stich und erscheint gegenüber dem Congorubinblau, schon an dem höheren Schwellenwert der Flockbarkeit, z. B. durch KCl, als feiner dispers erkennbar. So lag dieser für $3{\cdot}2 \cdot 10^{-2}\%$ Congokorinthblau bei $1{\cdot}3 \cdot 10^{-1}\,n$ KCl, dagegen bei $3{\cdot}1 \cdot 10^{-2}\,n$ KCl für das gleich konzentrierte Congorubinblau. Daß die Zerteilung unter Bildung der azoiden Form beim Congokorinthblau noch weiter geht als beim Congorubinblau, muß in dem Konstitutionsunterschied dieser zwei Isomeren begründet sein. Beim ersteren sind OH- und Sulfogruppe in der Stellung 1:8 benachbart, beim letzteren sind sie in 2:8-Stellung am Naphtalinring und zwischen ihnen liegt die N-Brücke zum Benzidin. Da nun eine erhebliche Rückwirkung des OH auf das benachbarte Ion der starken Sulfosäure nicht zu erwarten ist, muß das auseinandergehende Ver-

[12] Daß das Farbsalz Congorubinrot einen beträchtlichen feindispersen Anteil hat im Vergleiche mit Congorot, war schon von Wo. Ostwald (Koll. Beih. **10** (1919) 196) in seinen bekannten ersten Untersuchungen über die Flockungsverhältnisse des Congorubins festgestellt worden.

halten der zwei Isomeren auf einen verschiedenen Einfluß des Hydroxyls auf die Säuredissoziation des RNH_2^+, d. i. seine Aminolyse, zurückgeführt werden. Diese würde durch das freie OH des Congokorinths beträchtlich gesteigert sein im Vergleich mit der Wirkung des abgeschirmten OH beim Congorubin.

Hier bestünde eine gewisse Verwandtschaft zum Einfluß der Stellung von OH als Substituenten auf die Affinitätskonstanten aromatischer Carbonsäuren. Noch näher liegen anscheinend die Beziehungen zum Verhalten der zwei folgenden isomeren Aminophenolsulfosäuren, deren Säuredissoziationskonstanten ka nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz ermittelt wurden. (Ebersbach, Z. physik. Chem. **11** (1893) 608).

I $k_a^{25^0} = 9{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$; II

Im Falle I wird die Säuredissoziation der Ammoniumgruppe (im Sinne von Brönsted) durch das benachbarte OH erhöht, also die Zwitterionbildung entsprechend herabgesetzt, in II wird die Wirkung des OH auf das entferntere NH_2 vielleicht auch durch das zwischengelegene SO_3H gehemmt und die innere Salzbildung begünstigt erscheinen. Das gibt sich in den Werten der Affinitätskonstanten als größenordnungsmäßige Differenz zu erkennen.

Es ist unsicher, ob in unserem Falle Änderungen in der Biegsamkeit der Farbmolekülkette auftreten, welche durch Ausbildung einer „Zangenform" Wechselwirkungen entfernter Gruppen erleichtern. Wohl erscheint jedoch die Möglichkeit einer Wechselwirkung der OH- und NH_2-Gruppen zweier benachbarten Farbmolekel denkbar.

Jedenfalls wäre danach vom konstitutiven Gesichtspunkt verständlich, daß der azoide, anionische, saure Charakter in der

Tabelle 6.

	Congoblau	Benzopurpurin 4 B	Congorubin	Congokorinth G
Konz. in %	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-1}$	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-1}$
Mol.-Gew.	654	680	653	653
Molarität	$1{\cdot}68 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}88 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}78 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}84 \cdot 10^{-3}$
Verdünnung	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$	$\varkappa \cdot 10^5$
1 : 1	1·92	14·8	15·7	139
1 : 2	0·973	7·79	8·62	72·1
1 : 4	0·623	3·99	4·55	37·8
1 : 8	0·391	2·05	2·37	19·7
1 : 16	0·377	1·08	1·20	10·4
1 : 32	0·329	—	—	—

Tabelle 7.

Verdünnung	Congoblau $1{\cdot}1\cdot10^{-1}$%		Benzopurpurin 4 B $1{\cdot}28\cdot10^{-1}$%		Congorubin $2{\cdot}47\cdot10^{-2}$%		Congokorinth G $1{\cdot}2\cdot10^{-1}$%	
	μ	$\sqrt{\mu}$	μ	$\sqrt{\mu}$	μ	$\sqrt{\mu}$	μ	$\sqrt{\mu}$
1 : 1	11·4	3·38	78·8	8·88	416	20·4	756	27·5
1 : 2	11·6	3·41	82·8	9·1	456	21·3	783	28·0
1 : 4	14·8	3·85	84·8	9·22	482	21·9	822	28·7
1 : 8	18·6	4·31	87·2	9·34	501	22·1	857	29·3
1 : 16	35·9	5·99	91·9	9·59	508	23·2	943	30·7
1 : 32	62·7	7·91	—	—	—	—	—	—

Reihe Congoblau, Congorubinblau, Congokorinthblau zunehmen oder, was dasselbe ist, der zwitterionische Anteil der Farbmoleküle abnehmen wird. Zunahme der einsinnigen Ladung bedeutet aber im allgemeinen Neigung zur Desassoziation, während der zwitterionische Aufbau Assoziation und Aggregation begünstigen wird. Diese Verhältnisse spiegeln sich nun in markanter Weise im Gange der spezifischen und *molekularen Leitfähigkeiten* $\varkappa$ und μ dieser Farbsole wider, die in den vorstehenden Tabellen 6 und 7 und Figur 10 wiedergegeben sind.

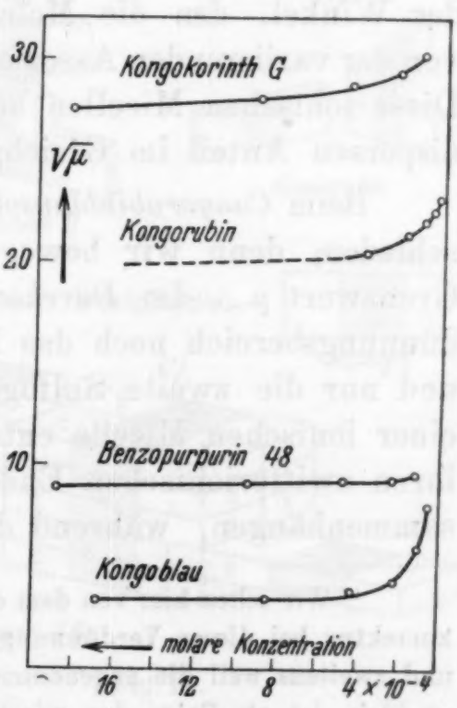


Fig. 10.

2. Der Überblick der Resultate ergibt zunächst ein starkes Steigen der molekularen Leitfähigkeit μ in der Reihe Congoblau, Benzopurpurinblau, Congorubinblau und Congokorinthblau. Sehen wir zunächst von Benzopurpurin ab, so ist dieses Verhalten durchaus das auf Grund der konstitutiven Verhältnisse erwartete. Eine nähere Analyse führt noch etwas weiter. Denken wir zunächst die Hydrolyse der Farbsole maximal, also ihre inneren Salzanteile durch die Aminolyse ganz abgebaut, dann bleiben bei allen nur die zwei Sulfosäuregruppen übrig. Der Grenzwert μ_∞ wird sich aus den Beweglichkeiten der Sulfogruppen und der zugehörigen $H^\cdot$ zusammensetzen und kann mit zirka 850 bei 25° C angenommen

werden. Er wird in der Tat beim Congokorinth in unserer Verdünnung praktisch erreicht[13].

Beim *Congokorinthblausol* können wir also sagen, daß beide HSO_3-Gruppen vollständig unbehindert ionisieren müssen und daß bereits in mäßigen Verdünnungen keine derselben durch Bildung des inneren Salzes der Leitfähigkeit entzogen ist. Da jedoch das Congokorinthblau sich noch als kolloid[14] erweist, so muß wenigstens der überwiegende Anteil seiner Moleküle zu Assoziaten zusammengetreten sein, welche dem Typus nach den „ionischen Seifenmicellen" von Mc Bain nahestehen, die gleichfalls volle Ionisation und Leitfähigkeit aufweisen.

Das ungefähre Bild einer solchen Micelle in unseren Congokorinthblausolen dürfte wahrscheinlich so zu denken sein. Durch die van der Waalsschen Kräfte hängen die Benzidinzentren der Moleküle derart zusammen, daß durch sie die Achse der Micelle geht. An den distalen Enden jedes aus elektrostatischen Gründen möglichst gestreckten Moleküls sitzen die aufladenden Sulfogruppen. Ebenfalls infolge der elektrostatischen Abstoßung liegen die verschiedenen assoziierten Farbmoleküle nicht in einer Ebene übereinander, sondern werden aus derselben gedreht sein, wobei der Winkel, den die Molekülachsen untereinander einschließen, von der variierenden Assoziationszahl bestimmt sein wird (Fig. 11a). Diese ionischen Micellen können nur noch mit einem molekular dispersen Anteil im Gleichgewicht stehen.

Beim *Congorubinblausol* sind die Verhältnisse deutlich verschieden, denn wir bewegen uns nur wenig über dem halben Grenzwert μ_∞. Im *Durchschnitt* wäre hier also in unserem Verdünnungsbereich noch das innere Salz des Halbmoleküls erhalten und nur die zweite Sulfogruppe leitfähigkeitsaktiv. Das würde einer ionischen Micelle entsprechen, in der die Farbmoleküle an ihren zwitterionischen Enden durch die starken Gitterkräfte zusammenhängen, während die freien Molekülenden die ionisierten

[13] Wir sehen hier von dem erreichten Höherwert ab, erstens weil die Wasserkorrektur bei dieser Verdünnung schon einen Fehler von 10% bedingen kann, und zweitens weil die angenommene Beweglichkeit des Anions $v_\infty = 75$ vielleicht zu klein ist als Folge der micellaren Ladungsanordnung. Analoge Verhältnisse bezüglich der Anionenbeweglichkeit wurden schon von Mc Bain für die Seifensole erörtert.

[14] Der kolloide Charakter zeigt sich hier z. B. in der bei ED bestehenden Membranundurchgängigkeit, allerdings ist die letztere auch in starkem Maße von der hohen Teilchenladung mitbestimmt. Die Membranundurchgängigkeit wird sich deshalb schon bei relativ niedrigen Assoziationsgraden bemerkbar machen.

sauren Sulfogruppen tragen (Fig. 11 b). Wenn es auch plausibel ist, daß in einem gewissen Konzentrationsbereich ein sehr großer Teil der Assoziate so gebaut ist, muß auch hier bei fortschreitender Verdünnung das Vorkommen von ionischen Micellen des obigen Congokorinthtypus (Fig. 11 a) und das Gleichgewicht mit molekulardispersen Teilchen hinzutreten.

Beim *Congoblausol* und *Benzopurpurinblausol* ist nach den μ-Werten nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle an der Leitfähigkeit beteiligt, also frei aufgeladen, der weitaus größte Teil ist zwitterionisch, demnach zu dichten Assoziaten verbunden. An diesen werden, analog etwa den lyophoben, anorganischen Solen, die aufladenden, wahrscheinlich einwertigen, also nur im Halbmolekül azoiden Farbmoleküle angeheftet sein. Die Anheftung muß, wie etwa beim Congorubinblausol, mittels der zwitterionischen Hälfte der Farbmolekel erfolgen, während die azoide Hälfte mit der freien Ladung nach außen gerichtet sein wird. Über die Berechnung der Kolloidäquivalente K ist bereits früher Näheres angegeben worden. (Schon PAULI und E. WEISS [l. c.] hatten für gleich molar konzentrierte $[3 \cdot 10^{-4} m]$ azidoide Congoblau- und Congorubinblausole die stark auseinandergehenden Werte $K = 18$ bzw. $K = 2$ gefunden).

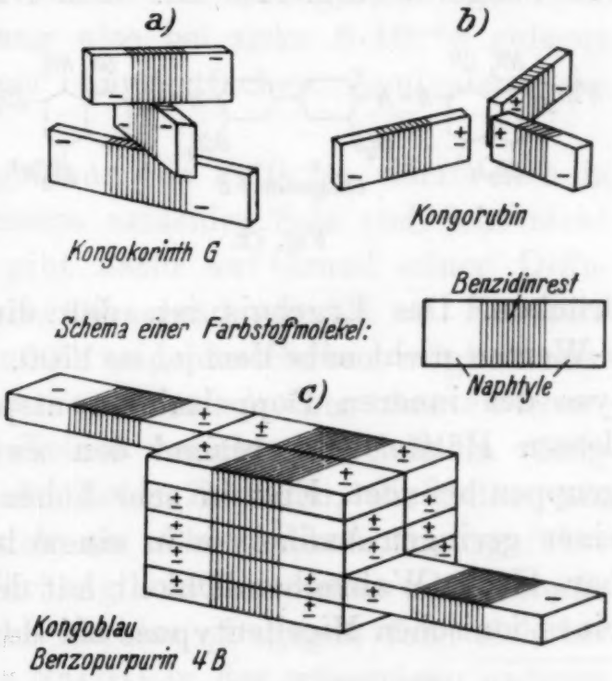


Fig. 11.

In der folgenden Figur sind die drei auf Grund der μ-Werte angenommenen Strukturtypen der Farbmicellen schematisch dargestellt.

Das *Benzopurpurinblau 4B* zeigt mit seinen tief unter dem Grenzwert von μ_∞ gelegenen μ-Werten an, daß es wie das Congoblausol ganz überwiegend aus dem inneren Doppelsalz aufgebaut ist, allein seine μ-Werte sind zugleich deutlich größer als die vom Congoblausol. Beim Benzopurpurinblau ist somit ein etwas größerer Bruchteil der Moleküle polar, die Gesamtladung größer, das Kolloidäquivalent kleiner als bei letzterem. Da der einzige Unterschied der beiden Farbmoleküle der Ersatz des Benzidin-

mittelstückes durch Tolidin ist, so läge die Vorstellung nahe, daß in letzterem mittels seiner Methylgruppen die Basendissoziationskonstante K^B verkleinert ist gegenüber dem Benzidin. Da jedoch E. VALKÓ (l. c.) bei den Farb*salzen* Congorot und Benzopurpurin 4 B in vergleichbaren Konzentrationen sehr deutliche Aggregationsunterschiede zugunsten des ersteren findet und hier die Aminolyse des inneren Salzes eine vollständige ist, muß vor allem mit einer Beeinflussung der VAN DER WAALS^{schen} Anziehungskräfte der Farbmoleküle durch den Übergang von Benzidin zu Tolidin im Mittelstück gerechnet werden[15]. Bezüglich des Aufbaues der Teilchen würde das Benzopurpurinblau dem Congoblau sehr nahe stehen und dürfte nur im Aggregationsgrad jeweils mit einem verdünnteren Sol des letzteren korrespondieren. Diese Abweichung der beiden Sole muß sich übrigens nach dem Gange der μ-Werte mit der steigenden Verdünnung stärker verringern.

3. Das *Chicagoblau 6 B* ist ein Disazofarbstoff mit vier Sulfogruppen, zwei Hydroxyl- und zwei Aminogruppen an den Naphtalinen und einem *o*-Dianisidin an Stelle des Benzidinmittelstückes von Congorot (Fig. 12). Die dem NH_2 benachbarte Sulfogruppe führt es in das innere Salz über, während die zwei freien Sulfogruppen stark ionisieren und die Aminolyse des inneren Salzes fast ganz unterdrücken. Das Ergebnis ist, daß dieses Farbsol sich mit seinen μ-Werten nicht nahe dem $\mu_\infty = 1700$, welches der völligen Aminolyse des inneren Doppelsalzes entsprechen würde, sondern nahe dessen Hälfte entsprechend den zwei frei ionisierenden Sulfogruppen befindet. Erst in sehr hoher Verdünnung sind Anzeichen einer geringen Aminolyse in einem leichten Anstieg von μ merkbar. Große Wahrscheinlichkeit hat demnach hier das Überwiegen eines ionischen Micellentypus, bei dem die Farbmolekeln, wie in

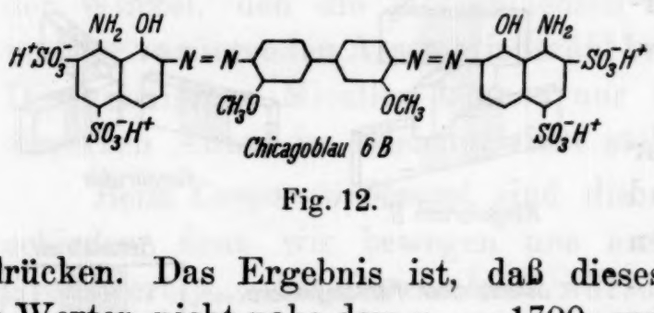


Fig. 12.

[15] In diesem Zusammenhange wäre auch der sehr bemerkenswerten Versuche von C. ROBINSON und H. A. T. MILLS (Proc. Roy. Soc. London A **131** (1931) 576) zu gedenken, welche bei dem durch die *m*-Stellung der CH_3-Gruppen des Tolidins isomeren Farbsalz des Benzopurpurin 4 B einen beträchtlichen Unterschied in der Richtung einer Abnahme der Assoziation auf verschiedenen unabhängigen Wegen feststellen konnten. Da die weitgehende Ionisation beider Farbsalze übereinstimmte, kann es sich hier gleichfalls nur um Beeinflussung der VAN DER WAALS^{schen} Kräfte der Molekelmittelstücke handeln.

Fig. 13 schematisch angedeutet, mittels ihrer zwitterionischen Gruppen und dem Mittelstück axial zusammenhängen.

In der freien Ladung je Molekül, entsprechend einem Kolloidäquivalent 1/2, und der vollständigen Ionisation zweier Sulfogruppen, würde das Chicagoblau dem Congokorinth am nächsten stehen, wie dies auch mit seinen μ-Werten der Fall ist; der chinoide Charakter, die verstärkten Haftkräfte der Assoziate und der auch in beträchtlicher Verdünnung zu erwartende höhere Assoziationsgrad würden es jedoch von diesem stark unterscheiden. Der eigentümliche Solcharakter des Chicagoblau mit der starken Aufladung jedes einzelnen Farbmoleküles und dem damit offenbar begrenzten Assoziationsgrad desselben prägt sich auch in dem Schwellenwert der Elektrolytflockung aus. Mit NaCl war nicht einmal bei Sättigung und ebenso auch nicht bei Überschichtung einer gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung an einem Sol von $3{\cdot}25 \cdot 10^{-3}\%$ eine Fällung zu erzielen, also die Aufladung zu unterdrücken. Für $BaCl_2$ lag der Schwellenwert bei $5 \cdot 10^{-3}\,n$, volle Flockung bei $1 \cdot 10^{-2}\,n$. Da die Molarität dieses Sols etwa bei $3 \cdot 10^{-5}\,n$, die Gesamtladung also bei zirka $6 \cdot 10^{-5}\,n$ gelegen ist, tritt Flockung bei einer hundertfachen Äquivalenz des Bariumions ein.

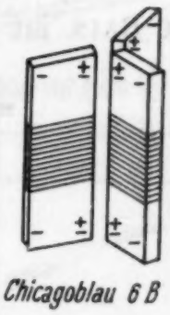


Fig. 13.

Das Farbsalz des Chicagoblaus von $2 \cdot 10^{-3}\%$ dürfte sich in seiner Aufladung von der unseres azidoiden Sols vielleicht nicht weit entfernen. VALKÓ (l. c.) gibt dafür auf Grund seiner Diffusionsbestimmungen einen Aggregationsgrad von 3,7 an. Ein ähnlicher Wert könnte auch für unser azidoides Farbsol möglich sein.

Anschließend sei hier nur summarisch über *Ausschüttelversuche* mittels Chloroform und Toluol berichtet, welche in völlig der gleichen Weise und mit sämtlichen Zusätzen, wie früher am Nachtblausol (Tabelle 3), auch am Chicagoblausol ausgeführt wurden. Hier trat keinerlei Färbung des Chloroforms oder Toluols auf, diese blieben ausnahmslos farblos. Dagegen fand sich bei Laugenzusatz (10^{-1} und $10^{-2}\,n$ NaOH) in der wässerigen unteren bzw. oberen Schicht ein violetter Stich, ebenso in einer wässerig alkoholischen Mischung, die zum Ausschütteln mit Chloroform oder Toluol diente.

Im Zusammenhange mit den Beobachtungen (Abschnitt III) über temperaturabhängige Assoziationsänderungen erscheint noch ein kurzer Hinweis auf die μ-Werte des *Nachtblausols* (Tabelle 7a)

am Platze. Hier wäre der Grenzwert eines 1, 1-wertigen Salzes $\mu_\infty = 120—150$ einzusetzen. Die beobachteten μ-Werte liegen tief unter demselben und zeigen noch in achtfacher Verdünnung, also bei etwa $1 \cdot 10^{-4}\,m$, ein Kolloidäquivalent von zirka 8 an. Ein Anhaltspunkt für die Bildung ionischer Micellen im Sinne von Mc Bain ist hier nicht gegeben.

Tabelle 7a.

Nachtblau, Verdünnung	$8{\cdot}6 \cdot 10^{-2}\,\% = 1{\cdot}54 \cdot 10^{-3}\,m$ MG = 557		
	$\varkappa \cdot 10^5$	μ	$\sqrt{\mu}$
1 : 1	1·18	7·65	2·76
1 : 2	0·767	9·93	3·15
1 : 4	0·424	11·0	3·32
1 : 8	0·318	16·5	4·06

4. In einer weiteren Versuchsreihe wurden in gleicher Weise wie bei Congo- und Nachtblausol auch Bestimmungen der $\varkappa, t$-Abhängigkeit und ihrer Reversibilität beim Abkühlen an sämtlichen eben besprochenen Farbsolen mit verschiedenen Substituenten vorgenommen. Einige Beispiele aus der folgenden Tabelle 8 sind in Fig. 14 eingetragen.

Tabelle 8.

t^0 C	Benzopurpurin 4 B $1{\cdot}28 \cdot 10^{-1}\,\%$	Chicagoblau		Congorubin		Congokorinth G $1{\cdot}10 \cdot 10^{-1}\,\%$	
		$5{\cdot}2 \cdot 10^{-1}\,\%$	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-1}\,\%$	$2{\cdot}47 \cdot 10^{-2}\,\%$	$9{\cdot}87 \cdot 10^{-2}\,\%$		nach 2 Mon.
	$\varkappa \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^3$		$\varkappa \cdot 10^4$		$\varkappa \cdot 10^3$	
20	—	4·41	—	—	—	1·39	—
25	1·46	4·70	1·06	1·57	5·54	1·47	1·39
30	1·58	5·09	1·10	1·79	5·99	1·57	1·49
40	1·78	5·85	1·31	2·11	6·90	1·74	1·65
50	1·98	6·62	1·46	2·61	8·21	1·93	1·80
60	2·18	7·47	1·61	3·02	9·85	2·16	2·02
70	2·29	7·99	1·77	3·44	11·8	2·31	2·19
80	2·41	8·65	1·91	3·72	13·7	2·51	2·34
90	2·68	9·19	2·08	4·02	14·7	2·60	2·41
80	2·53	9·10	2·01	3·83	14·1	2·54	2·38
70	2·38	8·60	1·89	3·53	12·4	2·36	2·28
60	2·22	7·92	1·72	3·09	11·0	2·25	2·18
50	2·02	7·42	1·57	273	9·52	2·10	1·94
40	1·84	6·64	1·46	2·30	8·40	1·91	1·76
30	1·61	5·76	1·25	2·07	7·20	1·70	1·58
25	1·49	5·20	1·19	1·91	6·56	1·59	1·49
20	—	4·63	—	—	—	1·50	—

Die Versuche zeigen, daß auch hier ausnahmslos durch die Erwärmung eine merkliche, allmählich rückgängige Überhöhung von $\varkappa$ erfolgt, was auf einen zeitlichen Rückgang einer die Temperatursteigerung begleitenden Desassoziation bezogen werden kann. Der Versuch am Congorubin lehrt jedoch zugleich, daß bei starker Verdünnung des offenbar schon weitgehend desassoziierten Sols Anfangs- und Endpunkt der $\varkappa, t$-Kurve fast zusammenfallen. Das verdünnte Congorubinsol läßt also, sich einem typischen Elektrolyten nähernd, bereits eine sehr geringe Assoziationshysteresis erkennen. Auch das Benzopurpurinblausol zeigt selbst in unserer höchsten Konzentration eine sehr weitgehende Reversibilität des $\varkappa$ bei der Abkühlung, also eine rasche Einstellung stabilen Assoziationsgleichgewichtes an. Es ist in dieser Hinsicht dem Congoblausol anscheinend überlegen. Im allgemeinen ist demnach bei unseren stärker aufgeladenen und vielfach stärker dispersen reinsten Farbsolen wohl eine Assoziationshysteresis beim Abkühlen nachweisbar, doch ist der Effekt erwartungsgemäß kleiner als bei den Solen mit höherem Kolloidäquivalent.

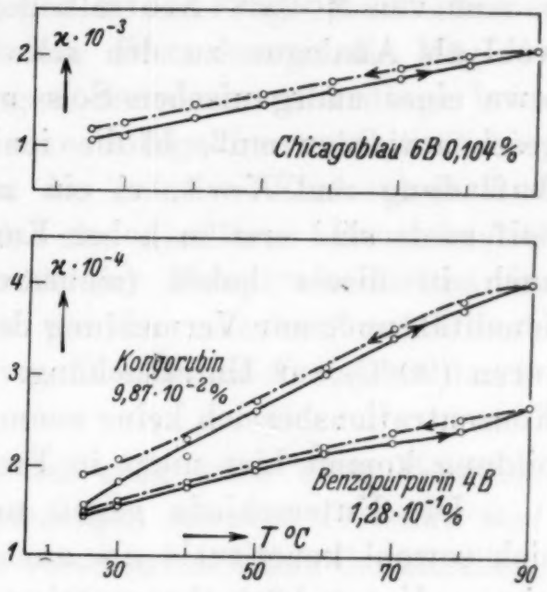


Fig. 14.

V.

Auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen an unseren hochgereinigten, elektrolytfreien Farbsolen, zumal der azidoiden Type, erscheint es von Interesse, ihre Beziehungen zu den *Seifensolen* einerseits und zu den *Proteinsolen* andererseits vergleichend zu betrachten. Allerdings darf dabei nicht übersehen werden, daß für die Seifensole, insbesondere auf Grund der über mehr als 20 Jahre sich erstreckenden Untersuchungen von Mc Bain und seiner Schule, ein außerordentlich vielseitiges und sehr vollständiges Beobachtungsmaterial vorliegt, während die Beobachtungen an unseren Farbsolen in den ersten Anfängen stehen. Die Beziehungen zwischen den Seifensolen und den kolloiden Farbsalzen, unter denen vor allem das Congorot physikalisch-chemisch eingehend untersucht wurde, waren bereits vor einiger Zeit Gegen-

stand einer übersichtlichen Darstellung[16], auf die hier auch bezüglich der Literatur verwiesen sei.

In *Seifensolen* aus fettsauren Salzen finden sich nebeneinander a) eine von Mc Bain Neutralkolloid bezeichnete Teilchenart, die wohl als Analogon zu den schwächer geladenen Kolloidteilchen etwa eines anorganischen Sols mit hohem Kolloidäquivalent angesehen werden muß, b) die ionische Micelle mit nahezu voller Aufladung und $K=1$, c) ein molekular disperser Anteil. Die Seifensole sind erst in hoher Konzentration kolloid und kommen auch in dieser hohen (mehrere Zehntel bis mehrfach molar) Ionalität und, zur Vermeidung der Gelierung, bei hohen Temperaturen (90° C) zur Untersuchung. Die Hydrolyse spielt in diesem Konzentrationsbereich keine nennenswerte Rolle. Eine innere Salzbildung kommt hier nicht in Frage.

Die Unterschiede gegen unsere reinsten *Farbsole* ergeben sich sowohl konstitutiv als auch aus den Konzentrationsverhältnissen. Unsere höchstkonzentrierten Farbsole bewegen sich größenordnungsgemäß zwischen 10^{-3} und $10^{-4}\,m$ und erreichen bestenfalls nicht einmal $2\cdot10^{-3}\,m$. Die Aminolyse spielt hier, zumal in ihrer konstitutiven Auswirkung auf die Assoziation, eine große Rolle. Der inneren Salzbildung kommt ferner bei einer großen Gruppe, wie die Congofarbstoffe, eine außerordentliche Bedeutung zu. Es tritt eine konstitutiv bedingte, außerordentliche Mannigfaltigkeit der ionischen Micelltype auf gegenüber der Monotonie bei den Seifenmicellen. Dazu kommt noch die große Bedeutung desmotroper Moleküländerungen in den Farbsolen, die naturgemäß den Seifensolen zur Gänze fehlen. Die große Gruppe der azidoiden Farbsole bietet zudem für Untersuchungen den Vorzug aller reinen negativen Sole mit $H^{\cdot}$ als Gegenion, deren Ausschläge bei konduktometrischen Methoden die größten sind und deren Kennzeichnung durch geeignete potentiometrische Bestimmungen ergänzt werden kann.

Die Beziehungen der azidoiden Congofarbsole zu den reinsten *Eiweißsolen* wurden vom elektrochemisch-konstitutiven Standpunkte bereits vor längerer Zeit[17] zum ersten Male aufgestellt. Die Verwandtschaft liegt vor allem darin, daß es sich in beiden Fällen um eine zwitterionische Struktur handelt. Einer der wichtigsten Unterschiede ergibt sich daraus, daß das innere Salz dieser Farbstoffe das einer Aminosulfosäure, also einer starken

[16] Pauli-Valkó, Elektrochemie der Kolloide, 1929, J. Springer, Wien.

[17] Pauli, Kolloid-Z. 51 (1930) 27; Trans. Faraday Soc. 26 (1930) 723.

Säure mit einer schwachen Base, bei den Eiweißsolen hingegen vom Typus einer Aminocarbonsäure, also einer schwachen Base und einer schwachen Säure ist. Dadurch ergeben sich neben Berührungspunkten auch Abweichungen in der Frage des Einflusses von Verdünnung, Hitze und Alkohol. Dazu kommt die Möglichkeit von desmotropen Umlagerungen, zu denen allerdings beim Eiweiß unter Umständen leicht eine völlige Irreversibilität hinzutritt. Hält man jedoch neben die relative Einfachheit und geringe Größe der Farbmoleküle als micellaren Baustein die heterogene Struktur und die Größe der Hauptvalenzketten im Eiweißmolekül, dann erscheinen die im einzelnen sehr weitgehenden Stabilitätsunterschiede von Eiweiß und Farbsolen durchaus erwartungsgemäß.

In diesem Zusammenhange sei noch kurz über Versuche berichtet, wie weit die *Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Farbsolen* von dem anzunehmenden verschiedenen Bau der Micellen, wie oben erörtert wurde, beeinflußt werden. In diesen konnte erhoben werden, daß die in früheren Arbeiten [2,3] für Congoblau- und Congorubinblausolen gemachten Feststellungen:

„1. Wechselseitige Flockung von reinem Farbsol und Eiweißkörpern,

2. Auftreten von Schutzwirkungen erst bei Salzzusatz in mittleren und höheren Proteinkonzentrationen,

3. Auftreten von Sensibilisierung gegen Salzflockung bei niederem Proteinzusatz“ auch für das *Congokorinth*sol Geltung haben.

Ferner bestätigte sich auch für Congokorinthblausol, daß dem Ovalbumin zum Unterschied vom Seralbumin nur die Flockungswirkung, nicht aber bei Kombination mit Neutralsalz die Schutz- und Sensibilisierungswirkung zukommt.

In drei ausgedehnten Versuchsserien mit Congoblausol und KCl, $BaCl_2$ und $MgSO_4$ konnte ferner zum ersten Male auch an einem durch Elektrodialyse hochgereinigten *Hämoglobin*sol gezeigt werden, daß es sich vollkommen analog zum Seralbumin verhält. Das Hb hatte eine Bruttoleitfähigkeit von $6{\cdot}09 \cdot 10^{-6}$ r. O. bei 1,4% Gehalt. Sein flockender Schwellenwert für das Congoblau lag bei $3{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$%. Schutzwirkung fand sich bei allen untersuchten Salzen (KCl, $BaCl_2$, $MgSO_4$) bis zur Hb-Konzentration $1{\cdot}77 \cdot 10^{-1}$%. Der Sensibilisierungseffekt war wie beim Seralbumin am stärksten bei KCl aufgetreten und für die Elektrolyte mit zweiwertigem Kation gemäß dem in tiefe Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-3}\,n$) reichenden

Flockungsvermögen (gegen Congoblausol) entsprechend eingeengt. Von der Wiedergabe der ausgedehnten Tabellen wurde im Interesse der Geschlossenheit der Darstellung abgesehen.

Zusammenfassung.

1. Es werden mittels Elektrodialyse und Elektrodekantierung die hochgereinigten azidoiden blauen Farbsole aus Congorot, Congorubin, Congokorinth G, Benzopurpurin 4 B und Chicagoblau 6 B sowie zum Vergleich das basische Farbsol von Nachtblau hergestellt.

2. Diese Sole werden in bezug auf ihre elektrochemisch-konstitutiven sowie Assoziationsänderungen durch Bestimmung ihrer thermischen Leitfähigkeitsabhängigkeit ($\varkappa, t$-Kurve) und deren Reversibilität sowie der Verdünnungsänderung ihrer molekularen Leitfähigkeiten μ untersucht.

3. Es wird gezeigt, wie bei den genannten azidoiden Farbsolen, die sämtliche Aminosulfosäuren darstellen, die Assoziationskräfte mit der inneren Salzbildung wachsen und wie andererseits mit der Zunahme der polaren sauren Gruppen infolge der thermischen oder Verdünnungsaminolyse des inneren Salzes die Desassoziation erhöht wird. Das Nachhinken der Leitfähigkeitswerte beim Wiederabkühlen ist der Ausdruck einer Assoziationshysteresis. Mit der Zeit stellt sich beim Stehen ein Assoziationsgleichgewicht ein.

4. Gegenüber dem Congoblau weisen Congorubin und Congokorinth eine Verminderung um eine NH_2-Gruppe, dagegen eine zusätzliche OH-Gruppe auf, welche je nach ihrer Stellung den sauren Charakter mehr oder weniger verstärkt. Die Halbierung der inneren Salzbildung und die Steigerung der Gesamtladung prägen sich genau in der zu erwartenden Reihenfolge steigender molekularer Leitfähigkeit und der Desassoziation aus. Auch das Verhalten des azidoiden Benzopurpurin- und Chicagoblausols ist hinsichtlich des $\varkappa, t$-Ganges und der μ-Werte sowie der Kolloidäquivalente durchaus das konstitutiv erwartete.

5. Es lassen sich plausible Modelle des Aufbaues der verschiedenen ionischen Micellen bei den einzelnen Farbsolen aufstellen.

6. Die Beziehungen der Farbsole zu den Seifensolen einerseits und den Proteinsolen andererseits werden kurz erörtert.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(45. Mitteilung)

Über ein Tribenzoyl-perylen

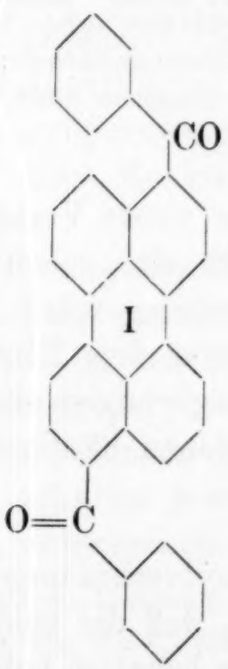
Von

A. ZINKE und E. GESELL

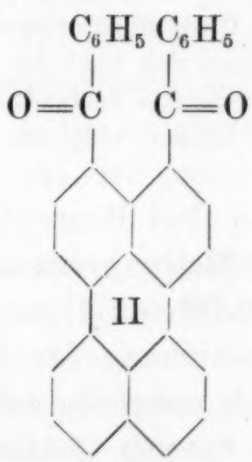
Aus dem Pharmazeut.-chem. Laboratorium der Universität Graz

(Eingegangen am 26. 11. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 11. 1935)

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Perylen konnten bisher zwei Dibenzoyl-perylene dargestellt werden, ein 3, 9- und ein 3, 4-Dibenzoyl-perylen. Ersteres[1] (I) entsteht bei Ausführung der Reaktion unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff, letzteres[2] (II) beim Arbeiten ohne Verdünnungsmittel bei Zimmertemperatur. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch mit anderen Säurechloriden[3].



I



II

[1] R. SCHOLL, CHR. SEER und R. WEITZENBÖCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 2208. — A. ZINKE und Mitarbeiter, a. a. O. **58** (1925) 323.

[2] A. ZINKE und O. BENNDORF, Mh. Chem. **56** (1930) 153 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **139** (1930) 423.

[3] A. PONGRATZ und G. MARKGRAF, Mh. Chem. **66** (1935) 176 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **144** (1935) 308.

Bei einer Wiederholung der üblichen Darstellungsreaktion für das 3, 9-Dibenzoyl-perylen erhielten wir einmal ein Benzoyl-perylen, das mit keinem der bekannten Dibenzoyl-perylene identisch ist. Den Analysenergebnissen nach ist die neue Verbindung ein Tribenzoyl-perylen. Alle Versuche, diese Verbindung nochmals vom Perylen ausgehend zu erhalten, schlugen fehl. Da sich ein Tribenzoyl-perylen nur über eines der bekannten Dibenzoyl-perylene bilden kann, haben wir dann auch diese beiden Verbindungen der FRIEDEL-CRAFTS^{schen} Reaktion mit Benzoylchlorid unterworfen.

Die 3, 4-Verbindung erleidet hierbei keine Veränderung, wohl aber führte die Reaktion beim 3, 9-Dibenzoyl-perylen zum Ziel. Wir erhielten das neue Tribenzoyl-perylen in guter Ausbeute bei fünfstündigem Erhitzen einer mit wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzten Lösung von 3, 9-Dibenzoyl-perylen in Benzoylchlorid auf dem siedenden Wasserbad.

Die neue Verbindung kristallisiert aus siedendem Toluol in orangegelben (im durchfallenden Lichte hellgelben) rechteckigen Plättchen, sie schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 236—237° (unkorr.). Die Lösung des Tribenzoyl-perylens in konzentrierter Schwefelsäure hat giftgrüne Farbe und fluoresziert zum Unterschied von der des 3, 4-Derivates nicht. Charakteristische Unterschiede zeigen sich auch im U. V. der Analysenquarzlampe; das 3, 9-Dibenzoyl-perylen und die 3, 4-Verbindung ändern ihr Aussehen nicht, das Tribenzoyl-perylen leuchtet intensiv ziegelrot.

Von den drei Benzoylgruppen der neuen Verbindung haben zwei die 3, 9-Stellung inne. Dies ergibt sich schon aus der Bildung aus 3, 9-Dibenzoyl-perylen. Allerdings wäre ja auch eine Stellungsverschiebung der Benzoyle unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids möglich, derartige Umlagerungen sind ja bei Ausführung von FRIEDEL-CRAFTS^{schen} Reaktionen häufig nachgewiesen worden.

Das Verhalten der neuen Tribenzoylverbindung bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze zeigt aber, daß die beiden ursprünglichen Benzoylgruppen ihre 3, 9-Stellen behalten haben. Die neue Verbindung ergibt in der Backschmelze einen Isoviolanthron-ähnlichen Farbstoff, dessen Bildung nur bei 3, 9-Stellung von zwei Benzoylen möglich ist. Aus der Farbstoffbildung folgt aber auch, daß der dritte Benzoylrest nicht eine der noch freien peri-Stellen (4, 10) besetzt haben kann.

Auch das Verhalten der neuen Verbindung bei der Reduktion nach dem Verfahren von CLEMMENSEN spricht für diese Annahme.

Wie der eine von uns mit O. BENNDORF[2] gezeigt hat, ist 3, 9-Dibenzoyl-perylen nach dieser Methode nicht reduzierbar, das 3, 4-Dibenzoyl-perylen wird aber glatt zum Kohlenwasserstoff Diphenyl-azeperylen reduziert. Wenn also die dritte Benzoylgruppe eine der Stellen 4, 10 besetzt hätte, müßte die Tribenzoylverbindung zu einem Benzyl-diphenyl-azeperylen reduzierbar sein. Die Reduktion nach CLEMMENSEN ergibt aber beim Tribenzoyl-perylen ein Mono-benzyl-dibenzoyl-perylen. Daraus ist zu schließen, daß die dritte Benzoylgruppe nicht in einer der peri-Stellen sitzt, für 3, 9-Stellung der beiden anderen spricht der Umstand, daß sie nicht reduziert wurden. Als Stelle des Eintrittes der dritten Gruppe kommt vor allem eine der Stellen 1, 6, 7, 12 in Frage, die nach den peri-Stellen wohl die reaktionsfähigsten sein dürften.

3, 9-Dibenzoyl-perylen läßt sich zu einem 4, 10-Dinitroderivat nitrieren[2]. Diese Verbindung ergibt infolge der peri-Stellung der Nitro- und Benzoylgruppen bei der Reduktion in der Küpe durch Ringschluß unter Austritt von 2 Mol Wasser das sauerstofffreie C, C′-Diphenyl-3, 4-(N), 9, 10-(N)-Dipyrolenino-perylen. Da aus den oben angeführten Gründen anzunehmen ist, daß auch im neuen Tribenzoyl-perylen die Stellen 4, 10 unbesetzt sind, versuchten wir, diese Reaktionen auch bei der neuen Verbindung durchzuführen.

Die Nitrierung des Tribenzoyl-perylens ergab ein leuchtend rotes Trinitro-Derivat, das aber nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. In der Küpe wird es ähnlich wie das 4, 10-Dinitro-3, 9-Dibenzoyl-perylen zu einem dunkelblauen, in organischen Mitteln schwer löslichen Körper reduziert, der aber auch nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Wir unterließen deshalb, ihn näher zu untersuchen.

Unsere weiteren Versuche, wie Bromierungen des Tribenzoyl-perylens, Versuche zur Darstellung eines Oxims, führten auch nur zu nichtkristallisierbaren Verbindungen, weshalb wir auf ihre Beschreibung verzichten. Der Abbau mit Chromsäure ergab eine kristallisierbare Säure, leider in so geringer Ausbeute, daß eine Untersuchung nicht möglich war.

Auch aus den Ergebnissen vorliegender Untersuchungen läßt sich das in mancher Hinsicht bemerkenswerte und eigenartige Verhalten von Substituenten der peri-Stellen erkennen. So erweisen sich im Tribenzoyl-perylen die 3, 9-Aroyle der Reduktion nach CLEMMENSEN nicht zugänglich, die dritte, an einer der seit-

lichen Stellen sitzende Benzoylgruppe wird hingegen leicht reduziert, ähnlich wie die Aroylgruppen in den 3, 4-Diaroyl-perylenen[2], [3], die benachbarte peri-Stellen innehaben. Halogene, Nitro- und Benzoylgruppen in peri-Stellungen des Perylens werden durch konzentrierte Schwefelsäure leicht abgespalten unter Bildung von Perylenchinonen[4].

Ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei anderen Ringsystemen. So lassen sich, wie in einer späteren Mitteilung gezeigt werden soll, Halogenverbindungen des β-Dinaphtylendioxyds durch konzentrierte Schwefelsäure unter Abspaltung von (wahrscheinlich auch an den peri-Stellen gebundenen) Halogenen leicht in Chinone überführen.

Beschreibung der Versuche.

Tribenzoyl-perylen.

Man löst ein feingepulvertes Gemenge von 4 *g* 3, 9-Dibenzoyl-perylen und 20 *g* wasserfreiem Aluminiumchlorid in 40 *g* Benzoylchlorid und erhitzt die Lösung unter Ausschluß der Feuchtigkeit auf dem siedenden Wasserbade. Nach fünfstündigem Erhitzen wird das tiefgrün gefärbte Reaktionsgemisch mit Eiswasser zersetzt und zur Entfernung von Aluminiumsalzen mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Rohausbeute 5·1 *g*.

Zur Reinigung wird das Produkt mit der gleichen Gewichtsmenge Benzol angerieben und dann auf der Nutsche mit Benzol gewaschen. Nach dieser Vorreinigung kristallisiert man die Verbindung zunächst aus der 10-fachen Menge Nitrobenzol um, dann mehrmals aus der 40-fachen Menge Toluol, event. unter Zugabe von etwas Tierkohle. Bei den ersten Kristallisationen ist es nötig, zur Erzielung der Abscheidung einen Teil des Lösungsmittels abzudestillieren, mit zunehmender Reinheit kristallisiert das Tribenzoyl-perylen auch ohne vorheriges Einengen beim Erkalten aus. Ausbeute an reiner Verbindung: 0·7—0·8 *g*. Das Tribenzoyl-perylen kristallisiert in orangegelben Plättchen, der Schmp. der reinen Verbindung liegt bei 236—237° (unkorr.). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist giftgrün.

3·925 *mg* Sbst.: 12·53 *mg* CO_2, 1·57 *mg* H_2O. — 4·005 *mg* Sbst.: 12·84 *mg* CO_2, 1·60 *mg* H_2O. — 3·637 *mg* Sbst.: 11·67 *mg* CO_2, 1·51 *mg* H_2O.

$C_{41}H_{24}O_3$. Ber. C 87·24, H 4·29
Gef. „ 87·06, 87·44, 87·54, „ 4·48, 4·47, 4·64.

Beim Verbacken eines feingepulverten Gemenges von Tribenzoyl-perylen und der fünffachen Menge Aluminiumchlorid bei 160° erhält man ein dunkles

[4] A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 328, 2386; Mh. Chem. **51** (1929) 205 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **137** (1928) 1157; **52** (1929) 13 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **138** (1929) 181.

Produkt, das zum geringen Teil mit blauer Farbe verküpbar ist. Die Lösung des Produktes in konz. Schwefelsäure ist schmutziggrün und zeigt schwachrote Fluoreszenz. Die Verküpbarkeit spricht für die erfolgte Bildung eines isolanthronähnlichen Farbstoffes. Die geringe Verküpbarkeit zeigt aber, daß nur kleine Mengen des Farbstoffes im Rohprodukt enthalten sind. Ähnlich schlechte Ausbeuten an Isoviolanthron erhält man auch beim Verbacken von Dibenzoyl-perylen mit Aluminiumchlorid ohne Braunsteinzusatz[5].

Reduktion des Tribenzoyl-perylens nach Clemmensen.

0·5 *g* feingepulvertes Tribenzoyl-perylen werden mit 125 cm^3 Eisessig, 5 cm^3 Salzsäure und 10 *g* amalgamierten Zinkspänen unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man kocht 6 Stunden und fügt noch 7·5 cm^3 konz. Salzsäure in kleinen Anteilen zu. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit über Grün tiefbraun. Man filtriert heiß von geringen Teilen unverändertem Tribenzoyl-perylen und fällt aus dem Filtrat das Reduktionsprodukt durch Verdünnen mit Wasser aus. Das Produkt ist orangegelb gefärbt und löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Zur Reinigung kristallisiert man aus der 6-fachen Gewichtsmenge siedendem Toluol um. Kleine braune Plättchen, die sich in siedendem Alkohol schwer, in siedendem Eisessig leicht mit braungelber Farbe lösen. Zum Unterschied vom Tribenzoyl-perylen ändern die Kristalle des Reduktionsproduktes ihr Aussehen im U. V. der Analysenquarzlampe nicht. Der Schmp. der reinen Verbindung liegt bei 208° (unkorr.).

3·976 *mg* Sbst.: 12·97 *mg* CO_2 und 1·70 *mg* H_2O.

$C_{41}H_{26}O_2$: Ber. C 89·42, H 4·76
Gef. „ 88·97, „ 4·78.

Nitrierung des Tribenzoyl-perylens.

0·5 *g* feingepulvertes Tribenzoyl-perylen werden in 15 cm^3 Eisessig suspendiert, 5 cm^3 konz. Salpetersäure ($d = 1·39$) zugefügt und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Kochen färbt sich das Tribenzoyl-perylen unter Bildung der Nitroverbindung intensiv rot. Nach einstündigem Sieden wird heiß genutscht und der Filterrückstand mit Alkohol gewaschen. Die Nitroverbindung ist ein leuchtend rotes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe löst. In siedendem Aceton, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig ist sie wenig löslich, in siedendem Alkohol fast unlöslich, leicht löslich

[5] A. Zinke, Fr. Linner und O. Wolfbauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925) 323.

in siedendem Nitrobenzol. Da der Nitrokörper nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde er durch Fällen aus nitrobenzolischer Lösung mit Alkohol gereinigt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt er sich bei etwa 300° unter Dunkelfärbung. Mit verdünnter Natronlauge unter Zugabe von Natriumhydrosulfit erwärmt, löst er sich mit rotstichig blauer Farbe auf.

4·177 *mg* Sbst.: 10·80 *mg* CO_2, 1·22 *mg* H_2O. — 3·965 *mg* Sbst.: 10·21 *mg* CO_2 und 1·24 *mg* H_2O. — 5·464 *mg* Sbst.: 0·315 *cm*³ N, t = 22°, p = 724 *mm*.

$C_{41}H_{21}O_9N_3$. Ber. C 70·37, H 3·03, N 6·01
Gef. „ 70·52, 70·23, „ 3·26, 3·50, „ 6·35.

Zur Reduktion werden 0·25 *g* Trinitrobenzoyl-perylen mit etwas Alkohol angeteigt, dann unter Zusatz von 1·5 *g* Natriumhydrosulfit mit 5 %iger wässeriger Natronlauge längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Der Nitrokörper färbt sich zunächst dunkler, geht dann mit tief rotstichig blauer Farbe in Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit dunkelblaue Flocken abscheiden. In konz. Schwefelsäure ist das Reduktionsprodukt mit stahlblauer Farbe löslich. In den tiefersiedenden organischen Mitteln löst sich die neue Verbindung auch in der Siedehitze nur wenig auf, leicht löslich ist sie in siedendem Nitrobenzol. Kristallisation konnte nicht erreicht werden, weshalb eine nähere Untersuchung dieses Produktes unterblieb.

Untersuchungen über die Konzentration von D_2O in natürlichem Eis. III

Von

E. Baroni und A. Fink

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 28. 11. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 1. 1936)

Während der systematischen Suche nach Anreicherungen und Verarmungen an D_2O in natürlichem Eis [1] haben wir jetzt eine Reihe von Schneeproben durchgemessen, deren Alter und klimatisches Schicksal bekannt war. Diese Schnee- und Rauhreifproben wurden bei der Meteorologischen Station Zittelhaus am Sonnblick in den Hohen Tauern von den Herren Dr. O. Eckel und H. Mühlthaler in der Zeit von Jänner bis August 1935 gesammelt. Gleichzeitig wurde das herrschende Wetterverhältnis in sachkundiger Weise aufgezeichnet. Bei der Auswahl wurde von der Annahme ausgegangen, daß Schnee bzw. Rauhreif oder Harscht — auch windgepreßter Harscht — verschiedenen D_2O-Gehalt aufweisen müßten, wenn man einerseits bei Rauhreifbildung eine fraktionierte Kristallisation, andrerseits bei Harscht eine verschieden schnelle Verdampfung von H_2O und D_2O als Ursache dieser Erscheinung ansieht. Tatsächlich konnten wir diese Annahme insoferne bestätigt finden, da von 19 Proben, sämtliche Rauhreifproben, eine deutliche Anreicherung an D_2O gegenüber dem Normalgehalt von frisch gefallenem Schnee zeigten.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Schnee- und Rauhreifproben zusammengefaßt und vor allem eine genaue Beschreibung der Wetterverhältnisse und der Art des Niederschlags angeführt. In den beiden letzten Spalten der Tabelle ist die Zunahme der Dichte und die daraus berechnete Anreicherung an D_2O in Prozenten angegeben. Zur Bestimmung der Dichte der Wasserproben wurde ebenso, wie wir es in un-

[1] E. Baroni und A. Fink, Mh. Chem. 65 (1935) 386 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) **144** (1935) 76, und Mh. Chem. **67** (1935) 131.

serer zweiten Mitteilung ausführlich beschrieben haben, vorgegangen.

Tabelle.

Sämtliche Proben stammen aus der Umgebung des Zittelhauses am Hohen Sonnblick (3103 *m*).

Nr.	Tag	Niederschlagsart	+ Dichte gegenüber dem Normalgehalt	+ D_2O
1	18. I. 1935	Schnee, Pulver, eben gefallen	0	0
2	18. I. 1935	Rauhreif von gestern und heute	0·0010 %	50 %
3	20. I. 1935	Rauhreifskelett, sonnig, relative Feuchtigkeit 60 %	0·0003 %	15 %
4	20. I. 1935	Schnee, kristallin	0·0003 %	15 %
5	22. I. 1935	„ oberflächl. Windharscht, rel. Feuchtigkeit 60 %	0	0
6	22. I. 1935	Rauhreifskelett	0·0004 %	20 %
7	24. I. 1935	Schnee, kristallin u. Windharscht, sonnig, rel. Feuchtigkeit 30 %	0	0
8	24. I. 1935	Rauhreifskelett sonnig, rel. Feuchtigkeit 30 %	0·0002 %	10 %
9	18. II. 1935	Schnee, Pulver von heute	0	0
10	20. II. 1935	„ Harscht, rel. Feuchtigkeit 10—20 %	0	0
11	13. IV. 1935	Rauhreif 24 Stunden alt	0·0003 %	15 %
12	29. IV. 1935	Schnee 12 Stunden alt	0	0
13	10. V. 1935	„ 24 „ „	0·0001 %	5 %
14	11. V. 1935	„ 36 „ „	0·0001 %	5 %
15	14. V. 1935	Rauhreif 12 Stunden alt	0·0007 %	35 %
16	24. V. 1935	„ 12 „ „	0·0005 %	25 %
17	17. VII. 1935	Schnee, 2 Tage alt	0	0
18	16. VIII. 1935	Rauhreif 24 Stunden alt	0·0009 %	45 %
19	19. VIII. 1935	Schnee 4 Tage alt	0	0

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Schnee — unabhängig von seinem Alter — keine Anreicherung, aber auch keine Verarmung

an D_2O unter den gegebenen Wetterverhältnissen festgestellt werden konnte. Bei den Rauhreifproben zeigte sich durchwegs eine Anreicherung von rund 15—50%.

Aus den gesamten Ergebnissen unserer Mitteilungen ist daher der Schluß zulässig, daß bei den natürlichen Versuchsbedingungen, wie sie durch die fraktionierte Kristallisation bei Rauhreifbildung und bei langsamem Verdunsten von Gletschern gegeben sind, Anreicherungen und Verarmungen von D_2O durchaus möglich sind.

Es sei uns gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. H. MARK für seine tatkräftige Unterstützung bestens zu danken; ebenso sind wir dem Sonnblickverein unter der Leitung der Herren Hofrat Dr. H. DURIG und Prof. W SCHMIDT für die Bereitstellung der Mittel zu großem Dank verpflichtet.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

46. Mitteilung

Über ein Perylen- 1, 12-cyclo-peroxyd

Von

A. Zinke und K. J. v. Schieszl

Mitbearbeitet von

F. Hanus

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Eingegangen am 4. 12. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 5. 12. 1935)

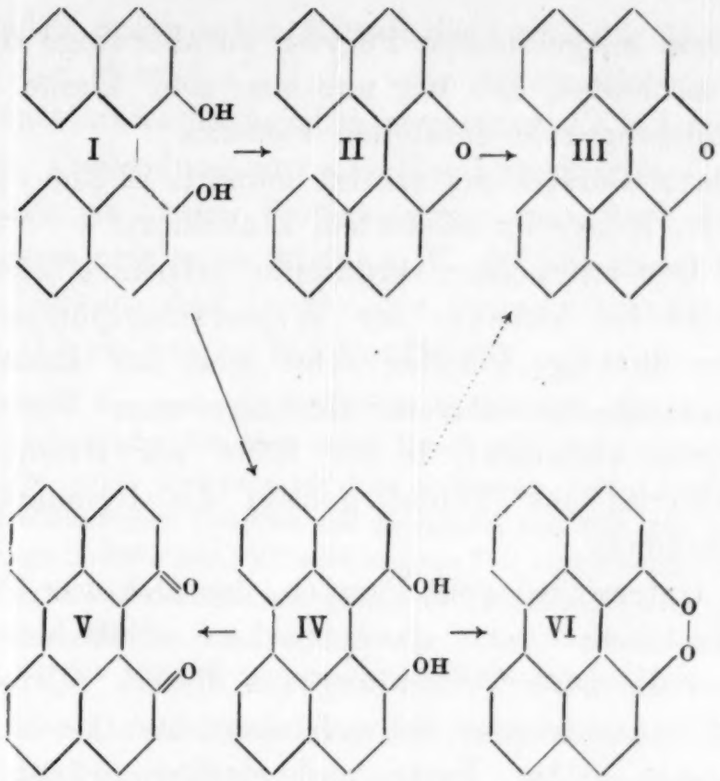
In ihrer Arbeit über Derivate des Perylens beschreiben Weitzenböck und Seer[1] auch ein 1, 12-Furo-perylen (III). Die Genannten erhielten diese Verbindung beim Verbacken von β-Dinaphtylenoxyd (II) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid neben geringen Mengen von 1-Oxyperylen, das in der Backschmelze durch Aufspaltung des oxydischen Ringes gebildet wird. Eine Reindarstellung des Furoperylens gelang nicht, so daß wohl Zweifel berechtigt sind, ob diese Verbindung in dem von Weitzenböck und Seer erhaltenen Produkt tatsächlich vorliegt. Die Ergebnisse der von Rollett[2] und Bayer durchgeführten Versuche sind zur Entscheidung dieser Frage nicht hinreichend, da ein nichtkristallisiertes 1, 12-Dioxyperylen (IV) als Ausgangsprodukt verwendet wurde.

Auf dem Wege über daß Perylen- 1, 12-Chinon (V) ist inzwischen aber das reine kristallisierte 1, 12-Dioxyperylen (IV) von Zinke[3] und Hanselmayr dargestellt worden. Dies veranlaßte uns, die Frage nach der Existenz des Furoperylens neuerlich zu prüfen.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 1994.

[2] Mh. Chem. **47** (1926) 447.

[3] Mh. Chem. **45** (1924) 232 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II *b*) **133** (1924) 232.



Unsere Versuche haben zwar ihr Ziel nicht erreicht, brachten aber die Entdeckung einer neuen, interessanten Verbindung. Bei einigen Versuchen aus dem Dioxyperylen (IV), das Furoperylen darzustellen, verwendeten wir zur Wasserabspaltung auch entwässertes Zinkchlorid, da andere Mittel wie Chlorwasserstoff, Phosphorhalogenide und Phosphorpentoxyd versagten. Es zeigte sich, daß der Verlauf der Backreaktion des Dioxyperylens mit entwässertem Zinkchlorid von der Temperatur abhängig ist. Bei Backschmelzen, die bei einer Temperatur von 140—175° ausgeführt wurden, entsteht ein Produkt, das zum Teil mit dunkelblauer Farbe verküpbar ist. Eine Reinigung der aus der Küpe durch Einblasen von Luft abgeschiedenen Substanz gelang uns aber nicht. Der nichtverküpbare Teil wurde im Kohlendioxydstrom sublimiert. Die Hauptmenge des kristallisierten Sublimates ist Perylen, der schwerer flüchtige, in der Nähe der Heizquelle kondensierte Teil enthält aber neben dem Perylen einen zweiten Stoff, dessen Anwesenheit durch die starke, grüne Fluoreszenz seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure feststellbar ist. Auch durch Aufarbeiten des Backschmelze-Rohproduktes mit Lösungsmitteln konnte Perylen isoliert werden, die zweite Verbindung ließ sich aber auf diesem Wege nicht fassen.

Nach einigen erfolglosen Versuchen gelang es, günstigere Bedingungen für die Bildung dieser Substanz zu ermitteln. Die

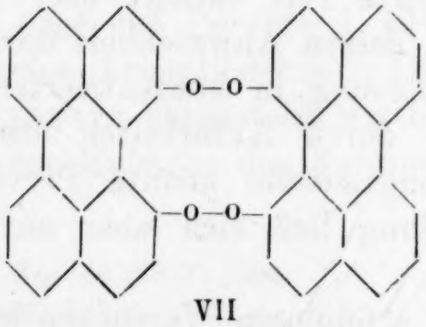
Trennung vom mitgebildeten Perylen ist allerdings mit so großen Verlusten verbunden, daß wir nur eine sehr kleine Menge der neuen Verbindung rein darstellen konnten.

Zu ihrer Darstellung erhitzt man 1, 12-Dioxyperylen mit der 10-fachen Menge entwässertem Zinkchlorid 4—5 Stunden auf 250—255°. Das mit heißer, verdünnter Salzsäure behandelte Rohprodukt wird im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sublimiert. Das leichter flüchtige Perylen setzt sich am Ende des Sublimationsrohres ab, die schwerer flüchtige neue Verbindung, mit wenig Perylen vermischt, in der Nähe der Heizquelle. Durch Umkristallisieren aus Toluol gelingt die Reindarstellung der neuen Verbindung.

Zum Unterschied vom Perylen, das sich aus Toluol in den charakteristischen, fast quadratischen Plättchen abscheidet, kristallisiert die neue Verbindung aus diesem Mittel in gelben Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz, gleiche Farbe und Fluoreszenz weisen auch ihre Lösungen in organischen Mitteln auf.

Die Analysen führen zur Formel eines Perylenchinons $C_{20}H_{10}O_2$. Eine mit der neuen Verbindung durchgeführte Mikrozinkstaubdestillation ergab Perylen, sie ist demnach ein Abkömmling dieses Kohlenwasserstoffs. Gegen die Annahme, daß in der neuen Verbindung ein Perylenchinon vorliegt, spricht aber nicht nur ihre Nichtverküpbarkeit, auch das Ergebnis der von Cheng Hua-chih und H. Conrad-Billroth[4] vorgenommenen optischen Untersuchung ist mit ihr nicht vereinbar. Die Absorptionskurve unterscheidet sich wesentlich von der des Perylen- 1, 12-chinons, sie verläuft ähnlich der des 1, 12-Dibenzoyl-dioxyperylens.

Die Schwerlöslichkeit der neuen Verbindung in Kampfer machte eine Molekulargewichtsbestimmung leider undurchführbar. Die verhältnismäßig leichte Löslichkeit in Toluol und in anderen



VII

[4] Z. physikal. Chem. (Abt. B) **20** (1933) 333.

tiefer siedenden organischen Mitteln läßt aber die Annahme einer Verbindung der Formel $C_{40}H_{20}O_4$, die einem Peroxyd VII entsprechen könnte, unwahrscheinlich erscheinen. Es kommen demnach für die neue Verbindung nur die Molekularformel $C_{20}H_{10}O_2$ und Perylenstruktur in Frage. Berücksichtigt man noch die Struktur des Ausgangsmateriales, so bleibt u. E. für die neue Verbindung nur die Möglichkeit, daß in ihr die peroxydische Form des Perylen- 1, 12-chinons (VI) vorliegt.

Auffallend ist die große Beständigkeit des Peroxydes gegen chemische Einflüsse. Durch Kochen oder Erhitzen unter Druck mit Jodwasserstoffsäure wird es nicht verändert. Auch Hydrazinhydrat in siedendem Toluol bleibt ohne Einwirkung. Bei dreistündigem Erhitzen des Peroxydes mit 20%iger methylalkoholischer Natronlauge im Rohr auf 130° wird nur ein Teil alkalilöslich (die mit Wasser verdünnte Lösung fluoresziert lebhaft grün), der größte Teil bleibt unangegriffen. Da wir nur geringe Mengen des Peroxydes für diese Versuche zur Verfügung hatten, mußten wir sie auf mikropräparativem Wege durchführen.

Da bei der Darstellung des Perylenperoxydes als zweites Reaktionsprodukt auch Perylen auftritt, ist anzunehmen, daß die Bildung dieser Stoffe durch Dismutation etwa nach folgendem Schema erfolgt:

$$3\ C_{20}H_{10}(OH)_2 \rightarrow C_{20}H_{12} + 2\ C_{20}H_{10}O_2 + 2\ H_2O.$$

Mit dieser Annahme stimmt die Feststellung überein, daß die Menge des gebildeten Peroxydes immer die des Perylens erheblich überwiegt.

Die große Beständigkeit der neuen Verbindung gegen chemische Einflüsse kann darauf zurückgeführt werden, daß die beiden Sauerstoffatome in einem an den Perylenkomplex angeschlossenen 6-Ring eingebaut sind. Der Winkel der Sauerstoffvalenzen entspricht ja fast dem regulären Tetraederwinkel, so daß ein spannungsfreies System vorliegen kann.

Im experimentellen Teil geben wir auch eine Beschreibung der von dem einen von uns im Verein mit A. KLINGLER und H. SCHÖPFER schon vor Jahren aufgefundenen Herstellungsverfahren für Dioxyperylen und Perylen. Die Verfahren sind in unserem Laboratorium zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Arbeitern immer mit bestem Erfolg angewendet worden.

A. CORBELLINI und G. AYMAR[5] fanden bei einer Überprüfung der verschiedenen Perylensynthesen für das von uns aufgefundene

[5] Chem. Zbl. **1928, II**, 146.

Verfahren eine Maximalausbeute von 13% Perylen. Wir haben immer wesentlich höhere Ausbeuten erhalten, etwa 40—45% vom Gewicht des angewendeten β-Dinaphtols. Bedingung ist allerdings, daß die Herstellung des Dioxyperylens sorgfältig nach unserer Vorschrift vorgenommen wird unter Verwendung eines wirksamen Aluminiumchlorids. Nach unseren Erfahrungen eignet sich am besten das Aluminiumchlorid der Firma Kahlbaum, Berlin.

Die Reduktion des Rohdioxyperylens zu Perylen führen wir durch eine Zinkstaubdestillation unter Zusatz von wasserhaltigem Zinkchlorid durch. Die günstige Wirkung dieses Zusatzes erfährt zum Teil eine Erklärung durch die in dieser Arbeit beschriebene Reaktion, die sich beim Verbacken von reinem Dioxyperylen mit Zinkchlorid abspielt. Wie oben geschildert, wird Dioxyperylen schon durch Zinkchlorid allein zum Teil in Perylen verwandelt.

Beschreibung der Versuche.

1, 12-Dioxyperylen (IV) aus β-Dinaphtol (I)

25 *g* β-Dinaphtol und 100 *g* sublimiertes Aluminiumchlorid (Kahlbaum) werden gut pulverisiert und vermischt. Das Gemenge wird in einer emaillierten, mit Deckel versehenen Eisenkanne in ein auf 180° vorgewärmtes Ölbad gebracht. Man fördert die Reaktion durch kräftiges Rühren, in 10—15 Minuten soll die Masse eine dickflüssige Schmelze bilden. Nach Erreichung dieses Zustandes erhitzt man noch 10 Minuten auf 180° und gießt dann die Schmelze in eine flache Porzellanschale aus. Man zersetzt durch Zufügen von kaltem Wasser, kocht einige Male mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert und wäscht den Rückstand gut mit heißem Wasser aus. Ausbeute an Rohprodukt: 25 *g*.

Zur Reindarstellung des Dioxyperylens führt man das Rohprodukt in das Perylen- 1, 12-Chinon über und reduziert diese Verbindung. Ein geeigneter Weg hiezu wurde schon von ZINKE[3] und HANSELMAYR beschrieben, ein zweites Verfahren, das wir unten anführen, hat W. PENECKE ausgearbeitet.

50 *g* feingepulvertes Rohdioxyperylen werden mit 40 *g* Zinkstaub in 100 cm^3 Eisessig verteilt und dann das Reaktionsgemisch unter Schütteln $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Man läßt erkalten, verdünnt mit 200 cm^3 Alkohol und filtriert. Der Rückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgekocht (einmal mit 100 cm^3 und dreimal mit je 60 cm^3).

Die vereinigten alkoholischen Filtrate läßt man unter Rühren in eine Lösung von 13 *g* Chromsäure in 420 cm^3 Wasser einfließen. Nach 2-stündigem Stehen nutscht man das gebildete Chinon ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 80—100°.

Das Rohchinon wird abermals mit 20 *g* Zinkstaub und 100 cm^3 Eisessig siedend reduziert. Man filtriert und kocht den Rückstand dreimal mit je 50 cm^3 Eisessig aus. Die vereinigten Eisessiglösungen werden mit 540 cm^3 Wasser verdünnt, das 1, 12-Dioxyperylen scheidet sich in gelbbraunen Flocken ab. Man trennt durch Filtrieren von der Essigsäure, wäscht den Rückstand mit Wasser und behandelt ihn noch feucht mit 800 cm^3 2%iger Natronlauge durch Erwärmen am siedenden Wasserbad.

Vor dem Filtrieren vom Ungelösten verdünnt man auf das doppelte Volumen und läßt die alkalische Lösung in eine mit 30 cm^3 konz. Schwefelsäure versetzte Lösung von 20 *g* Chromsäure in 400 cm^3 Wasser unter Rühren einfließen.

Nach 3—4-stündigem Stehen saugt man das Chinon ab und kristallisiert es aus der tausendfachen Menge mit etwas Nitrobenzol versetztem Benzol unter Beifügen einer kleinen Menge Bleisuperoxyd um. Man erhält das reine Chinon in braunroten Nadeln. F. P. 286—287° (unkorr.). Ausbeute: 5—5·5 *g*. Dies entspricht etwa 12% der Theorie.

Zur Gewinnung des reinen Dioxyperylens reduziert man 1 *g* reines Perylen- 1, 12-chinon in 70 *g* siedendem Eisessig unter Zusatz von 5 *g* Zinkstaub. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit 15 cm^3 heißem Wasser, filtriert durch ein Faltenfilter und fällt aus dem Filtrat das reine Dioxyperylen durch Verdünnen mit Wasser aus. Gelbe, mikroskopisch kleine Plättchen.

Perylen aus Dioxyperylen.

Ein inniges Gemenge von 10 *g* Rohdioxyperylen, 15 *g* feuchtem Zinkchlorid und 30 *g* Zinkstaub wird in eine Retorte aus Jenaer Glas gefüllt und der Destillation unterworfen.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist notwendig, daß sich auch das Abzugsrohr der Retorte zum Teil im Heizbad befindet. Die Temperatur wird nach Maßgabe der übergehenden Perylendämpfe allmählich auf 450—500° gesteigert. Da Perylennebel sich zum Teil schwer niederschlagen, ist für entsprechende gut gekühlte Vorlagen zu sorgen. Das erhaltene Destillat ist schon sehr reines Perylen. Ausbeute: 4—4·5 *g*.

Perylen- 1, 12-peroxyd (VI) aus 1, 12-Dioxyperylen (IV).

Man erhitzt ein feingepulvertes Gemenge von 1 *g* im Vakuum getrocknetem Dioxyperylen mit 10 *g* entwässertem Zinkchlorid unter Feuchtigkeitsabschluß im Ölbad 4 Stunden auf 250—260°. Schon während des Erhitzens sublimiert der größte Teil des sich bildenden Perylens an die kalten Stellen der Kolbenwand.

Nach dem Erkalten und Entfernen des Perylens behandelt man die Schmelze mit Wasser, zieht den unlöslichen Rückstand mehrmals mit verdünnter, siedender Salzsäure aus, wäscht ihn dann mit Wasser und trocknet bei 90° im Vakuum.

Zur Reinigung sublimiert man das Rohprodukt im Kohlendioxydstrom im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Die Sublimation beginnt bei etwa 250—260°. Man steigert die Temperatur allmählich auf 480—500°. Das leichter flüchtige Perylen kondensiert sich an dem von der Heizquelle entfernten Teile des Sublimationsrohres, das Peroxyd schlägt sich unmittelbar nach der Heizquelle nieder. Man kocht das Peroxyd mit siedendem Toluol aus dem Sublimationsrohr heraus, filtriert die Lösung und engt sie weitgehend ein. Beim Erkalten kristallisiert das Peroxyd in braungelben oder orangegelben Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol wird die Verbindung rein erhalten. Sie löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit rosastichiger gelber Farbe und intensiver grüner Fluoreszenz auf. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bis auf 340° zeigt die Substanz keinen Schmelzpunkt. Ausbeute an reinem Perylen- 1, 12-peroxyd 0·01 *g*, an Perylen 0·007 *g*.

Die neue Verbindung ist schon in der Kälte in Benzol, Toluol, Eisessig und Nitrobenzol löslich, in Azeton und Alkohol wenig löslich. Siedendes Benzol, Toluol, Nitrobenzol und siedender Eisessig lösen das Peroxyd sehr leicht. Die Lösungen sind gelb und fluoreszieren grün. Eine Mikrozinkstaubdestillation der neuen Verbindung ergab reines Perylen.

4·091 *mg* Sbst.: 12·90 *mg* CO_2, 1·35 *mg* H_2O. — 3·603 *mg* Sbst.: 11·28 *mg* CO_2, 1·29 *mg* H_2O. — 3·966 *mg* Sbst.: 12·38 *mg* CO_2, 1·21 *mg* H_2O.

$C_{20}H_{10}O_2$. Ber. C 85·10 H 3·57.
Gef. „ 85·80, 85·35, 85·14, „ 3·69, 4·01, 3·42.

Streuspektren von Deuterochloroform und Deuteromethanol; Schwingungsmodell des Typus XY_3Z

Von

O. Redlich und F. Pordes

(Eingegangen am 23. 12. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 1. 1936)

Auf die Bedeutung der Untersuchung des Streuspektrums von Deuteriumverbindungen für die Analyse der Kernschwingungen ist von mehreren Verfassern, zuerst wohl von Placzek[1], hingewiesen worden. Die vorliegende Arbeit, über deren experimentelle Ergebnisse schon vor mehr als einem Jahr kurz berichtet worden war[2], soll einen Beitrag zur Verwertung der neu eröffneten experimentellen Möglichkeiten für die Schwingungsanalyse und zur schärferen Prüfung der häufig verwendeten vereinfachenden Kraftansätze liefern.

Herstellung.

(Mitbearbeitet von Fritz Fabian)

Da zur Zeit der Ausführung unserer Messungen das schwere Wasser noch ein ziemlich kostbarer Stoff war, mußten die Herstellungsbedingungen besonders sorgfältig geprüft werden. Verwendet wurde in beiden Fällen etwa 60%iges Wasser. Die Verwendung eines Isotopengemisches hat immerhin den Vorteil, daß kleine Differenzen zwischen den einander entsprechenden Linien genauer zu erfassen sind.

Deuterochloroform wurde aus Chloral und Kalilauge gewonnen. Zur Ersparnis von Wasser war es wünschenswert, mit höherer Laugenkonzentration als der technisch verwendeten zu arbeiten. Vorversuche zeigten, daß 5n Lauge noch ein gutes Produkt liefert. Ausführung: Zutropfen des Chlorals zur Lauge in einen Scheidetrichter unter gelinder Kühlung (zu starke Kühlung führt zu Nebenprodukten, die Untergrund im Streuspektrum verursachen); Ablassen des Chloroforms; Trocknung mit Kupfersulfat; Behandlung mit Tierkohle; mehrfache Vakuumdestillation.

Deuteromethanol CH_3OD wurde durch Zersetzung von Magnesiummethylat mit schwerem Wasser hergestellt. Ausführung: Magnesiummethylat[3] durch

[1] G. Placzek, Handbuch der Radiologie, herausgegeben von Marx, 2. Aufl., Bd. VI, Tl. 2, Leipzig 1934.

[2] O. Redlich, F. Pordes, Naturwiss. 22 (1934) 808. Eine daselbst noch fehlende Linie von $CDCl_3$ ist gelegentlich [Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 371] nachgetragen worden.

[3] N. Bjerrum, L. Zechmeister, Ber. dtsch. chem. Ges. 56 (1923) 894.

Destillieren von wasserfreiem Methanol auf Magnesium; Zusatz von schwerem Wasser; Einleiten von Kohlendioxyd (zur Erhöhung der Ausbeute); zweimalige Vakuumdestillation.

Messungen.

Die Substanzen waren in zylindrische Küvetten von 60 *mm* Länge und etwa 1 cm^3 Fassungsraum eingeschmolzen. Quecksilberlampe in 60 *mm* Abstand von der optischen Achse. Über Spektrograph und Schaltwaage vgl. unsere frühere Mitteilung[4]. Filterlösungen wurden gleichzeitig als Kühlflüssigkeit verwendet[5]. Filterlösungen: Natriumnitrit (gesättigt) zur Unterdrückung des ultravioletten Teiles; Kobaltsulfat (20%) zur Unterdrückung des Kontinuums im Blau und Grün; Diamantfuchsin (0·01—0·04%) zur Schwächung der Gruppe 4358 Å. (Diese Lösung schwächt allerdings auch die Linie 4047 Å.) Eisenbogen als Vergleichsspektrum. Platten: Tizian 3000 (Lainer und Hrdliczka, Wien).

Im folgenden sind die Wellenzahlen in cm^{-1} angeführt. Die vorgesetzten Intensitäten sind in üblicher Weise geschätzt; die Erregerlinien sind in der Bezeichnung von Kohlrausch angegeben. Ausbleiben von Linien ist in allen Fällen durch Überdeckung oder zu geringe Intensität erklärt. Außer den vermessenen und unten angeführten Ausnahmen waren früher noch einige zur Ermittlung der besten Aufnahmsbedingungen gemacht worden.

$CHCl_3$ (eine Aufnahme der reinen Substanz, drei Aufnahmen des Isotopengemisches).

(6) $261 \pm 0{\cdot}5$ ($\pm e$, i, $\pm k$, m, o, p, q); (6) 365 ± 1 ($\pm e$, $-i$, $\pm k$, o, q); (5) $669 \pm 0{\cdot}5$ (e, i, $\pm k$, m, o, p, q); (1b) 761 ± 2 (e, i, k, m, o); (2) 1218 ± 2 (i, $\pm k$, o, p); (4) 3019 ± 2 (i, k, m, o, q).

$CDCl_3$ (Gemisch mit $CHCl_3$, etwa 60% $CDCl_3$; fünf Aufnahmen).

(6) 261; (6) 365; (5) $650 \pm 0{\cdot}5$ (i, $\pm k$, o, p, q); (1b) 738 ± 5 (k, o, q); (2) 909 ± 1 (k, p, q); (4) 2253 ± 2 (o, p, q).

Die Linien 261 und 365 fallen mit den entsprechenden Linien von $CHCl_3$ zusammen; eine Aufspaltung hätten wir mit Sicherheit feststellen müssen, wenn dieselbe größer als 2 cm^{-1} wäre. Die Linie 738 ist ziemlich schwach und diffus; die von p erregte Linie ist überdies von $q - 761$ überdeckt; sie ließ sich dennoch zuverlässig feststellen.

[4] O. Redlich, T. Kurz, P. Rosenfeld, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 231.

[5] Vgl. I. Damaschun, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 81.

CH_3OH (eine Aufnahme CH_3OH, drei Aufnahmen des Isotopengemisches).

(4*b*) 1034 ± 2 (*e*, *i*, *k*, *o*, *p*); (1*b*) 1364 ± 10 (*i*, *k*); (4*b*) 1462 ± 3 (*e*, *f*, *k*, *m*); (6) 2835 ± 3 (*i*, *k*, *m*, *q*); (5*b*) 2945 ± 6 (*i*, *k*, *m*, *p*, *q*); Bande 3390 (Breite 140) (*k*, *m*, *o* bis *q*).

CH_3OD (etwa 60% CH_3OD, fünf Aufnahmen).

Die ersten fünf Linien wie bei CH_3OH. Ferner: Bande 2490 (Breite 110) (*e*).

Durch Aufnahmen mit Diamantfuchsinfilter wurde sichergestellt, daß keine Linie in der Nähe von $2120\,cm^{-1}$ auftritt, wie zu erwarten wäre, wenn 2945 von CH_3OH dem Hydroxylwasserstoff zuzuschreiben wäre.

Das gut vermeßbare Spektrum des Chloroforms ist vielfach untersucht worden und bietet eine brauchbare Grundlage für die Beurteilung der Meßgenauigkeit. Wir haben deshalb in Tabelle 1 die vorliegenden Messungen einschließlich der Ergebnisse von Wood und Rank[6] zusammengestellt, welche seit Erscheinen unserer beiden früheren Mitteilungen[2] veröffentlicht wurden.

Bartholomé und Sachsse[7] haben, ebenfalls in der Zwischenzeit seit unserer vorläufigen Mitteilung, das Ultrarotspektrum des Deuteromethanols angegeben.

Tabelle 1. Chloroform (Wellenzahlen in cm^{-1}).

[8] . . .	(4) 257	(4) 368	(4) 666	(3) 766	(2) 1214	—	(2) 3009
[9] . . .	(6) 259	(5) 364	(5) 664	(4) 756	(2) 1214	—	(3) 3016
[10] . . .							
[11] . . .	(4) 261	(5) 367	(4) 669	(3*b*) 762	(2*b*) 1218	(1) 1441	(3*b*) 3019
. . . .	(4) 263	(5) 366	(4) 668	(3) 768	(2) 1222	(1) 1445	(3) 3025
[13] . . .	(3) 269	(3) 376	(3) 671	(3) 775	—	—	(5) 3015
[14] . . .	(4) 259	(5) 365	(4) 666	(3) 762	(1) 1214	—	(3) 3018
. . .	(3) 263	(5) 366	(5) 668	(1) 768	(0) 1222	—	(3) 3025
Unterung	$CHCl_3$ (6) $261 \pm 0{\cdot}5$	(3) 365 ± 1	(5) $669 \pm 0{\cdot}5$	(1*b*) 761 ± 2	(2) 1218 ± 2	—	(4) 3019 ± 2
Unterung	$CDCl_3$ (6) 261 ± 2	(6) 365 ± 2	(5) $650{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$	(1*b*) 738 ± 5	(2) 909 ± 1	—	(4) 2253 ± 2
[6]	$CHCl_3$ (15) 262·0	(10) 365·9	(10) 668·3	(10*B*) 761·2	(5) 1215·6	(0) 1505	(10) 3018·9
	$CDCl_3$ (15) 262·0	(10) 366·5	(10) 650·8	(10*B*) 737·6	(5) 908·3	—	(10) 2256·0

[6] R. W. Wood, D. H. Rank, Physic. Rev. **47** (1935) 492; **48** (1935) 63. Fehlergrenze 1 bis $2\,cm^{-1}$.

[7] E. Bartholomé, H. Sachsse, Z. Elektrochem. **41** (1935) 521; Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 40.

[8] P. Pringsheim, B. Rosen, Z. Physik **50** (1928) 741.

[9] A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, S.-B. Akad. Wiss. Wien **138** (1929) 635; Mh. **55** (1930) 58.

[10] A. S. Ganesan, S. Venkateswaran, Indian J. Physics **4** (1929) 195.

[11] S. Bhagavantam, S. Venkateswaran, Proc. Roy. Soc. London **127** (1930) 360.

Allgemeine Beziehungen zwischen den Schwingungen der beiden isotopen Chloroformmolekeln.

Nach PLACZEK weist eine Molekel vom Typus des Chloroforms (Symmetrie C_{3v}) drei totalsymmetrische und drei zur Symmetrieachse entartete Schwingungen (Doppelschwingungen) auf. Auf Grund übereinstimmender Messungen des Depolarisationsgrades[16] sind die Linien 365, 669, 3019 der totalsymmetrischen Klasse, die Linien 261, 761, 1218 der entarteten Klasse zuzuordnen[1].

Nach einer früher angegebenen Beziehung[17] ist das Verhältnis des Produkts der Frequenzen einer Symmetrieklasse zum entsprechenden Produkt der isotopen Molekel durch die Atommassen und die Trägheitsmomente der beiden Molekeln gegeben; vorausgesetzt ist dabei bloß harmonischer Schwingungscharakter und Gleichheit der Kraftkonstanten der beiden Molekeln. Im vorliegenden Falle ist dieses Verhältnis für die totalsymmetrische Klasse gleich $(m_4'' M'/m_4' M'')^{\frac{1}{2}}$; für die entartete Klasse gleich $(m_4'' M' I_x'/m_4' M'' I_x'')^{\frac{1}{2}}$. Hier bezieht sich $'$ auf $CHCl_3$, $''$ auf $CDCl_3$; m_4' und m_4'' sind die Massen von H und D, M' und M'' die Molekelmassen, I_x' und I_x'' die Trägheitsmomente bezüglich einer senkrecht zur Symmetrieachse durch den Schwerpunkt laufenden Achse. Der Quotient m_4''/m_4' wurde zu 1·9980 angenommen, die Trägheitsmomente aus den Atomabständen[18] (Cl — Cl = 3·07; C — Cl = 1·85; C — H = 1·06 Å) berechnet; für die schwere Molekel wurden die gleichen Atomabstände vorausgesetzt. Das Ergebnis der Rechnung ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Einfluß der Atomabstände ist übrigens sehr gering; mit erheblich

---

[12] S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics **5** (1930) 35; C. (1930) II 2231.

[13] C. D. CLEETON, R. T. DUFFORD, Physic. Rev. (2) **37** (1931) 362.

[14] M. DE HEMPTINNE, A. PEETERS, Bull. Acad. roy. Belg., Cl. Sci. (5) **17** (1931) 1107. — M. DE HEMPTINNE, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. B **52** (1932) 185.

[15] W. HANLE, Ann. Physik (5) **11** (1933) 885.

[16] R. BÄR, Naturwiss. **19** (1931) 463. — J. CABANNES, C. R. **194** (1932) 707. — L. SIMONS, Soc. Sci. Fenn. Comm. Physic. Math. **6** (1932) Nr. 13. — W. HANLE, Ann. Physik (5) **11** (1933) 885.

[17] O. REDLICH, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 371. Diese Beziehung wurde unabhängig von uns auch von E. TELLER gefunden, jedoch nicht veröffentlicht. (Vgl. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9, Abschnitt II, S. 149, Leipzig 1934).

[18] R. WIEHL, Ann. Physik (5) **8** (1931) 521; L. BEWILOGUA, Z. Physik **32** (1931) 265. — L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **18** (1932) 293, 498.

abweichenden neueren Werten[19] ergibt sich für das zweite Verhältnis 1·396 an Stelle von 1·398.

Tabelle 2.

Verhältnis der Produkte aus den Eigenfrequenzen.

	berechnet	gefunden	berechnet — gefunden
totalsymmetrisch . . .	1·4075	1·378±0·009	0·0295=2·1%
entartet	1·398	1·382±0·016	0·016 =1·2%

Die Abweichungen sind zwar nicht groß, zeigen aber zumindest für die totalsymmetrische Klasse an, daß die Voraussetzungen der theoretischen Beziehung nicht genau erfüllt sind. Der Einfluß der Anharmonizität wird sich vielleicht aus angekündigten Messungen im Ultrarot[20] abschätzen lassen; in diesem Fall wird die Voraussetzung der Gleichheit der Kraftkonstanten geprüft werden können.

Über das Schwingungsmodell des Chloroforms.

Die allgemeine Beschreibung harmonischer Schwingungen einer Molekel vom Typus des Chloroforms erfordert die Bestimmung von 12 Kraftkonstanten (je 6 für jede Symmetrieklasse). Die im vorstehenden Abschnitt erörterte Produktformel zeigt, daß die 12 gemessenen Linien von Chloroform und Deuterochloroform zur Festlegung dieser 12 Größen nicht ausreichen, weil zwischen den Frequenzen 2 von den Kraftkonstanten unabhängige Beziehungen bestehen. Hingegen ermöglichte die Messung der Linien des Deuterochloroforms eine recht scharfe Prüfung der üblichen speziellen Schwingungsmodelle — eine Prüfung, wie sie an komplizierteren Molekeln bisher nicht vorgenommen werden konnte, weil es an den erforderlichen Daten fehlte.

Wir führten diese Prüfung an einem Modell durch, welches gleichzeitig die beiden von BJERRUM[21] angegebenen Modelle (Zentralkräfte und Valenzkräfte) umfaßt und durch 6 Konstanten charakterisiert ist. Für die Rechnung schlugen wir folgenden Weg ein: Von den 12 allgemeinen harmonischen Konstanten wurden 2 durch Hilfsannahmen ($B_{23}=-(\beta+\gamma)\sqrt{3}\,B_{13}$; $B_{67}=-B_{57}$; Bezeichnungen s. u.) eliminiert, die mit dem zu prüfenden Zentral- und Valenzkraft-Modell verträglich sind. Die verbleibenden

[19] L. E. SUTTON, L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 473.

[20] R. MECKE, Z. Elektrochem. **40** (1934) 474.

[21] N. BJERRUM, Verh. dtsch. physik. Ges. **16** (1914) 737.

10 Konstanten ließen sich nunmehr in geschlossener Rechnung ermitteln. Die Darstellung dieser 10 Größen durch die 6 Konstanten des Zentral- und Valenzkraft-Modells liefert 4 Beziehungen, die auch nicht näherungsweise erfüllt sind. Dabei hatten wir die im DENNISON^schen Zentralkraftsystem [22] hinzutretenden Schubkräfte nicht berücksichtigt, einerseits deshalb, weil eine vorhergehende Berechnung des Zentralkraft-Modells auf Grund der Frequenzen von $CHCl_3$ allein zu dem Ergebnis geführt hatte, daß diese unbedeutend seien, andererseits deshalb, weil die Rechnung sonst nicht mehr geschlossen hätte geführt werden können. Wir schätzten nunmehr den Einfluß dieser, durch eine 7. Konstante darzustellenden Kräfte (unter der Annahme, daß sie klein seien) ab und fanden, daß durch die Einführung dieser neuen Konstante keine wesentliche Verbesserung zu erzielen war.

Wir skizzieren im folgenden nur den algebraischen Teil unserer Rechnungen, da er in anderem Zusammenhange von Nutzen sein könnte. Mit den Indizes 0 bis 4 werden der Reihe nach C, die drei Cl und H bezeichnet; M ist die Molekelmasse, m_i sind die Atommassen, I_x und I_z die Trägheitsmomente, ω die Kreisfrequenz. Das Verhältnis des Abstandes des C-Atoms von der Ebene der Cl zum Abstand Cl—Cl sei β, das Verhältnis C—H/Cl—Cl sei γ. Die Symmetrieachse falle mit der z-Achse zusammen, das erste Cl-Atom liege in der x—z-Ebene.

Die Verrückungskoordinaten x_i, y_i, z_i werden nach dem folgenden Schema einer linearen orthogonalen Transformation unterworfen.

	p_1	p_5	p_6	p_{10}	p_{11}	p_{15}
x_1	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0
x_2	$-1/2\sqrt{3}$	$1/2\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	1/2	0	−1/2
x_3	$-1/2\sqrt{3}$	$1/2\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	−1/2	0	1/2
y_1	0	0	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
y_2	1/2	1/2	0	$-1/2\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{3}$
y_3	−1/2	−1/2	0	$-1/2\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/2\sqrt{3}$

	p_2	p_9	p_{14}		
z_1	$1/\sqrt{3}$	$2/\sqrt{6}$	0	$x_0 = p_8$	$x_4 = p_7$
z_2	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{2}$	$y_0 = p_{13}$	$y_4 = p_{12}$
z_3	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{2}$	$z_0 = p_4$	$z_4 = p_3$

[22] D. M. DENNISON, Astrophysic. J. 62 (1925) 84.

Die Transformation der potentiellen Energie

$$V = \tfrac{1}{2}\sum_{ij}(A^{11}_{ij}x^i x_j + A^{12}_{ij}x_i y_j + \ldots) = \tfrac{1}{2}\sum_{kl} B_{kl}p_k p_l \qquad (1)$$

ergibt den Zusammenhang zwischen den Kraftkonstanten A und den neuen Konstanten B. In den neuen Koordinaten zerfällt die potentielle Energie in einzelne Summen für die Symmetrieklassen (Indizes 1, 2, 3 für den totalsymmetrischen Typus; 5, 6, 7 bzw. 10, 11, 12 für den entarteten Typus; die übrigen 6 Koordinaten werden durch den Schwerpunkt- und den Drehimpulssatz eliminiert).

Die Beziehung zwischen den Konstanten B und den Kreisfrequenzen ist durch

$$|B_{kl} - D_{kl}\omega^2| = 0 \quad (k, l = 1, 2, 3 \text{ bzw. } 5, 6, 7) \qquad (2)$$

gegeben, mit

$$\begin{aligned}
&D_{11} = 3m_1; && D_{12} = D_{13} = 0;\\
&D_{22} = \frac{3m_1(M-3m_1)}{M}; && D_{23} = -\frac{3m_1 m_4}{M};\\
&D_{33} = \frac{m_4(M-m_4)}{M};\\
&D_{55} = 3m_1; && D_{56} = D_{57} = 0;\\
&D_{66} = \frac{3m_0 m_1 m_4 I_z}{2MI_x}\left(\frac{1}{m_0} + \frac{2\gamma^2}{m_1} + \frac{1}{m_4}\right);\\
&D_{67} = -\frac{3m_0 m_1 m_4 I_z}{2MI_x}\left(\frac{1}{m_0} - \frac{2\beta\gamma}{m_1}\right);\\
&D_{77} = \frac{3m_0 m_1 m_4 I_z}{2MI_x}\left(\frac{1}{m_0} + \frac{1+6\beta^2}{3m_1}\right).
\end{aligned} \qquad (3)$$

Das Potential der BJERRUM^schen Zentralkräfte ist durch den Ausdruck

$$\frac{1}{2}\sum_{ij} f'_{ij}\frac{(a_i - a_j,\ q_i - q_j)^2}{(a_i - a_j)^2} \qquad (4)$$

(a_i = Vektor der Ruhelage, q_i = Vektor der Verrückung, f'_{ij} = Kraftkonstante) gegeben. Das Potential der DENNISON^schen Schubkräfte kann durch

$$\frac{1}{2}\sum_{ij}\frac{h_{ij}}{(a_i - a_j)^2}\{(a_i - a_j,\ q_i - q_j)^2 - (a_i - a_j)^2(q_i - q_j)^2\} \qquad (5)$$

dargestellt werden; die Konstanten h_{ij} unterliegen den Nebenbedingungen

$$\sum_j h_{ij}(a_i - a_j) = 0. \qquad (6)$$

Das Potential der BJERRUM^schen Valenzkräfte läßt sich für eine Molekel von der Art des Chloroforms durch

$$\frac{1}{2}\sum_{ij}{}' g_{ij}\left\{\frac{(\mathfrak{v}_{ij},\ \mathfrak{a}_i-\mathfrak{a}_0)}{|\mathfrak{v}_{ij}|\cdot|\mathfrak{a}_i-\mathfrak{a}_0|}+\frac{(\mathfrak{v}_{ji},\ \mathfrak{a}_j-\mathfrak{a}_0)}{|\mathfrak{v}_{ji}|\cdot|\mathfrak{a}_j-\mathfrak{a}_0|}\right\}^2 \tag{7}$$

wiedergeben [23], wobei $\mathfrak{v}_{ij}=[\mathfrak{a}_i-\mathfrak{a}_0\,[\mathfrak{a}_i-\mathfrak{a}_0,\ \mathfrak{a}_j-\mathfrak{a}_0]]$; der Akzent beim Summenzeichen deutet an, daß die Summierung nicht über den Index 0 zu erstrecken ist.

Die Summe von (4), (5) und (7) ergibt die potentielle Energie des Zentral- und Valenzkraft-Modells; zur Vereinfachung wurde $f'_{ij}-h_{ij}=f_{ij}$ gesetzt. Die B_{kl} der Gleichung (2) lassen sich durch die Konstanten dieses Modells gemäß folgendem Schema ausdrücken, in welchem die Zeilen als Gleichungen zu lesen sind (die B_{kl} sind gleich der Summe der angegebenen, mit der jeweils am Kopfe der Spalte vermerkten Größe multiplizierten Koeffizienten).

	$\frac{3f_{01}}{1+3\beta^2}$	f_{04}	$3f_{12}$	$3h_{01}$	$\frac{3f_{14}}{1+3(\beta+\gamma)^2}$	$\frac{81\,g_{12}}{(a_1-a_2)^2(1+3\beta^2)^2(1+12\beta^2)}$	$\frac{9g_{14}}{(a_1-a_2)^2(1+3$
B_{11}	1	0	3	0	1	$12\beta^4$	$3\beta^2$
B_{12}	$-\beta\sqrt{3}$	0	0	0	$-(\beta+\gamma)\sqrt{3}$	$4\beta^3\sqrt{3}$	$\beta\sqrt{3}$
B_{13}	0	0	0	0	$(\beta+\gamma)\sqrt{3}$	0	0
B_{22}	$3\beta^2$	0	0	$\frac{\gamma}{\beta+\gamma}$	$3(\beta+\gamma)^2$	$4\beta^2$	1
B_{23}	0	0	0	$\frac{\beta}{\beta+\gamma}$	$-3(\beta+\gamma)^2$	0	0
B_{33}	0	1	0	$\frac{\beta^2}{\gamma(\beta+\gamma)}$	$3(\beta+\gamma)^2$	0	0
B_{55}	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{(1+6\beta^2)^2}{6}$	$\frac{3\beta^2}{2}$
B_{56}	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1+6\beta^2}{6}$	$-\frac{3\beta^2}{2}$
B_{57}	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{\beta}{\gamma}\cdot\frac{1+3\beta^2}{2}$
B_{66}	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\gamma}{\beta+\gamma}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{3\beta^2}{2}$
B_{67}	0	0	0	$\frac{\beta}{\beta+\gamma}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{\beta}{\gamma}\cdot\frac{1+3\beta^2}{2}$
B_{77}	0	0	0	$\frac{\beta^2}{\gamma(\beta+\gamma)}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{(1+3\beta^2)^2}{6\gamma^2}$

[23] In der entsprechenden Formel eines früheren Aufsatzes [O. REDLICH, T. KURZ, P. ROSENFELD, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 240] heißt es richtig g_{ij}/b_i^2 statt g_{ij}.

Von einer Beschreibung der ziemlich langwierigen numerischen Rechnungen sehen wir ab, da sie im Hinblick auf das oben vorweggenommene negative Ergebnis ohne Interesse sein dürften. Inwieweit dieses negative Ergebnis durch die Anharmonizität der Schwingungen und durch die Ungenauigkeit der zugrunde gelegten Atomabstände bedingt ist, läßt sich zurzeit nicht abschätzen.

Wir haben auch eine Berechnung nach dem BJERRUM^schen Zentralkraft-Modell (4 Konstanten) durchgeführt, bei welchem sich eine Ausgleichung der Kraftkonstanten und eine Rückberechnung der Wellenzahlen leichter durchführen läßt. An dieses Modell sind natürlich von vornherein geringere Ansprüche zu stellen. Dennoch ist auch hier die Übereinstimmung nicht befriedigend, insbesondere wegen der schlechten Wiedergabe der charakteristischen Unterschiede in der Isotopieverschiebung der einzelnen Linien. In Tabelle 3 sind die gefundenen und die berechneten Werte zusammengestellt. Hiebei wurden folgende Konstanten verwendet: $f_{01} = 2{,}07.10^5$; $f_{04} = 3{,}81.10^5$; $f_{12} = 1{,}5 \cdot 10^5$; $f_{14} = 0{,}97.10^5$ *dyn/cm*.

Tabelle 3.

Prüfung des Zentralkraft-Modells.

$CHCl_3$		$CDCl_3$	
gef.	ber.	gef.	ber.
261	315	261	313
365	356	365	349
669	653	650·5	653
761	718	738	711
1218	1191	909	864
3019	3015	2253	2185

Die von MECKE[24] angegebene Zuordnung steht mit den Messungen in befriedigender Übereinstimmung. Ähnliches gilt von den Zweimassen-Modellen, welche WOOD und RANK[6] geprüft haben; doch ist zu bemerken, daß letztere grundsätzlich kein genau zutreffendes Bild geben können, da sie den Anforderungen des allgemeinen harmonischen Kraftansatzes nicht genügen; dies ist am einfachsten daraus zu ersehen, daß sie mit der oben erörterten Produktformel nicht übereinstimmen.

[24] R. MECKE, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX, Abschn. II, S. 391, Leipzig 1934.

Bemerkungen über die Schwingungen des Methanols.

Die Existenz der Bande 3390 ± 70, die bei mehreren Beobachtern fehlt, ist dadurch sichergestellt, daß wir sie als Sekundärlinie zu drei verschiedenen Quecksilberlinien fanden. Ihre Deutung als OH-Valenzschwingung (DADIEU und KOHLRAUSCH, VENKATESWARAN) wird durch den Isotopieeffekt bestätigt; aus dem einfachen Zweimassen-Modell folgt für die entsprechende Bande des Deuteromethanols 2440 ± 60 (gefunden 2490 ± 55).

Durch eine ähnlich große Isotopieverschiebung muß sich auch die Deformationsschwingung des Hydroxylwasserstoffes hervorheben. Das Auftreten von zwei (mit Annäherung an die Symmetrie C_{3v} zusammenfallenden) Linien mit großer Isotopieverschiebung wird auch durch die erörterte Produktformel verlangt. Eine entsprechende Linie tritt weder bei uns noch bei den Ultrarot-Messungen von BARTHOLOMÉ und SACHSSE[7] auf, obwohl sie in beiden Fällen erlaubt ist.

Herrn G. PLACZEK sind wir für Anregung und Beratung in persönlichen Unterredungen dankbar. Der Commissie van het VAN'T HOFF-Fonds sind wir für ein Stipendium zu großem Dank verpflichtet, welches die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Zusammenfassung.

1. Die Herstellung von Deuterochloroform und von Deuteromethanol CH_3OD wird beschrieben. Die RAMAN-Spektren dieser Verbindungen werden gemessen.

2. Eine früher angegebene allgemeine Beziehung zwischen den Frequenzen isotoper Molekeln wird am Deuterochloroform geprüft.

3. Für den Typus XY_3Z werden die Beziehungen zwischen den Frequenzen und den allgemeinen harmonischen Kraftkonstanten sowie den Konstanten eines Zentral- und Valenzkraft-Modells abgeleitet.

4. Die Ergebnisse für Deuterochloroform lassen sich weder durch ein Zentralkraft-Modell noch durch ein Zentral- und Valenzkraft-Modell befriedigend darstellen.

Über die Streuspektren und Schwingungen des Monodeuterobenzols und des p-Dideuterobenzols

Von

O. Redlich und W. Stricks

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 28. 12. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 1. 1936)

Die Bedeutung einer Analyse des Schwingungsspektrums des Benzols ist schon vor längerer Zeit erkannt worden. Kohlrausch und Mitarbeiter[1] haben aus einem überaus umfangreichen Material von Messungen an Benzolderivaten eine Reihe von empirischen Regelmäßigkeiten aufgedeckt. Auch die Abbildung durch mechanische Modelle wurde zur Diskussion herangezogen[2]. Die Einteilung in die Symmetrieklassen der Gruppe D_{6h} (regelmäßiges Sechseck) sowie Modellrechnungen wurden von Wilson[3] und von van den Bossche und Manneback[4] durchgeführt.

Da die Untersuchung des Streuspektrums von verschiedenen Deuterobenzolen einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der Schwingungen des Benzols erwarten ließ, ist es nicht verwunderlich, daß unabhängig voneinander und in geringen zeitlichen Abständen vier Mitteilungen[5, 6, 7, 8] über dieses Thema

[1] K. W. F. Kohlrausch, Gr. Prinz Ypsilanti, S.-B. Akad. Wiss. Wien (Abt. IIb) 144 (1935) 417, 431; Mh. Chem. 66 (1935) 385, 399 und frühere Untersuchungen.

[2] D. E. Teets, D. H. Andrews, J. chem. Physics 3 (1935) 173. — K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 23 (1935) 624.

[3] E. B. Wilson jr., Physic. Rev. 45 (1934) 706; 46 (1934) 146.

[4] M. van den Bossche, C. Manneback, Ann. Soc. sci. Bruxelles (Ser. B) 54 (1934) 230. — C. Manneback, ibid. (B) 55 (1935) 5.

[5] A. Klit, B. Langseth, Nature 135 (1935) 956. (Vorläufige Mitteilung über C_6D_6.)

[6] W. R. Angus, C. R. Bailey, J. L. Gleave, A. H. Leckie, C. G. Raisin, C. L. Wilson, C. K. Ingold, Nature 135 (1935) 1033. (Vorläufige Mitteilung über C_6H_5D und C_6D_6.)

[7] R. W. Wood, J. chem. Physics 3 (1935) 444. (C_6D_6.)

[8] O. Redlich, W. Stricks, J. chem. Physics 3 (1935) 834. Die in den Anmerkungen 5 und 6 angeführten vorläufigen Mitteilungen waren uns zur Zeit der Drucklegung dieser Notiz noch nicht bekannt.

erschienen sind. Wir berichten im folgenden über Messungen an Monodeuterobenzol C_6H_5D und p-Dideuterobenzol $C_6H_4D_2$ und geben eine Übersicht über die aus den Symmetrieeigenschaften folgenden Beziehungen zwischen den Schwingungen dieser Stoffe.

Herstellung.

Die beiden isotopen Benzole wurden aus den Bromderivaten des Benzols durch Zersetzung der Grignardschen Verbindungen mit schwerem Wasser (99%) in ätherischer Lösung hergestellt. Im Hinblick auf die Verluste bei der Äther-Benzol-Trennung wurde nach Herstellung der Grignardschen Verbindung die Hauptmenge des Äthers im Vakuum abdestilliert. Zur Zurückdrängung von Nebenreaktionen erfolgte diese Destillation unter Eiskühlung. Zu gleichem Zwecke wurde die Konzentration der ätherischen Lösung des Ausgangsstoffes nicht zu hoch gewählt (etwa $^1/_{15}$ Mol in 40 bzw. 70 cm^3 Äther).

Als bestes Verfahren zur Abtrennung des Benzols (etwa 2 cm^3) vom Äther (etwa 8 cm^3) erwies sich die Ausschüttelung mit Eiswasser, die so oft wiederholt wurde, bis sich das Benzol in festem Zustande ausschied. In Anbetracht der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Löslichkeiten von Benzol und Äther in Wasser war niedrige Temperatur bei der Ausschüttelung für die Ausbeute entscheidend. Die isotopen Benzole wurden mit Chlorcalcium, sodann mit Natrium getrocknet und mehrmals im Vakuum destilliert. Die letzte Destillation erfolgte in die angeschmolzene Küvette; diese wurde im Vakuum abgeschmolzen, da sich gezeigt hatte, daß Anwesenheit von Luft in der Küvette im Laufe der Belichtung zu einem erheblichen Untergrund im Streuspektrum führt, möglicherweise durch Oxydation zurückgebliebener Spuren von Verunreinigungen. Die im Vakuum eingeschmolzenen Substanzen lieferten ein untergrundfreies Spektrum. Die unten angegebenen Vergleichsmessungen an C_6H_6 wurden ebenfalls an einem über die Grignardsche Verbindung hergestellten Präparate ausgeführt.

Mit m-Dibrombenzol, s-Tribrombenzol und o-Dichlorbenzol haben wir unter den bisher eingehaltenen Bedingungen keine Grignardsche Verbindung herstellen können.

Messungen.

Zu den Messungen wurden 0·6 cm^3 der Substanzen (Mittelfraktion) verwendet. Als Filter wurde in einigen Fällen gesättigte Natriumnitritlösung vorgeschaltet. Spaltbreite 0·02 und 0·05 mm, Belichtungszeit 2 bis 24 Stunden. Das Ausbleiben einzelner Linien ist in allen Fällen durch Überdeckung oder geringe Intensität erklärt. Bezüglich anderer Einzelheiten vgl. den vorhergehenden Aufsatz.

C_6H_6 (3 Aufnahmen).

(3) 608 ± 2 (± *e, f, g, i,* ± *k, o, p, q*); (2) 850·5 ± 2 (*e, f, i, k, o, q*); (10) 993 ± 2 (± *e, f, g, i, k, p, q*); (3) 1177 ± 2 (*e, f, g, i, o, q*); (3) 1586·6 ± 1 (*e, f, o, p, q*); (2) 1605·5 ± 1 (*e, o, p, q*); (0) 2453 ± 4 (*e, o, p, q*); (3) 2951 ± 1 (*e, f, i, p, q*); (1) 3049 ± 3 (*i, k,*

o, p); (5) 3063 ± 3 (e, f, i, k, o, p); (0) 3166 ± 4 (k, o, p); (3) $3188{\cdot}6 \pm 1$ (k, p, q).

Die strittige Linie 2453 scheint uns gesichert zu sein. Hingegen lassen sich in unseren Spektren einige Linien, die WEILER[9] anführt, nicht auffinden.

C_6H_5D (4 Aufnahmen).

(3) 603 ± 3 ($\pm e, f, k, o, p, q$); (2) 851 ± 3 (e, i, k, q); (8) 980 ± 2 (e, f, g, i, k, o, p, q); (1) 992 ± 2 (e, i, k, p, q); (4) 1007 ± 2 (e, f, i, k, o, p, q); (3) 1177 ± 2 (e, f, o, q); (2) 1574 ± 3 (e, k, o, p, q); (3) 1593 ± 1 (e, f, k, o, p, q); (3) 2270 ± 2 (e, k, o, p, q); (0) 2453 ± 4 (e, o, q); (5) 3059 ± 3 (f, i, k, o, p); (0) 3165 ± 4 (k, o, p); (0) 3185 ± 2 (k, p, q).

Das Auftreten der Linie 992 ist wohl auf die geringe noch vorhandene Menge von C_6H_6 (etwa 1 %) zurückzuführen. Die neue, kräftige Linie 1007 zeichnet sich durch besondere Schärfe aus. ANGUS und Mitarbeiter[6] geben eine Linie 785 an. Tatsächlich haben auch wir eine sehr schwache Linie e — 780 erhalten; doch können wir diese Frequenz nicht als gesichert ansehen, da sie als Sekundärlinie zu q auf zwei Aufnahmen fehlt (als Sekundärlinie zu i, k, o könnte sie uns infolge von Überdeckung entgangen sein).

p-$C_6H_4D_2$ (3 Aufnahmen).

(3) 601 ± 2 (e, f, k, o, p, q); (1) 638 ± 4 (e, k, p); (2) 848 ± 3 (e, f, o, q); (8) 979 ± 1 (e, f, i, k, o, q); (1) 992 ± 2 (p, q); (2) 1008 ± 4 (e, o, p); (3) 1173 ± 3 (e, f, g, o, q); (2) 1569 ± 3 (o, q); (4) 1589 ± 2 (e, f, o, p, q); (5) 2280 ± 2 (e, f, g, i, o, p, q); (0) 2453 ± 4 (e, o, p, q); (5) 3055 ± 2 (f, i, k, o, p); (0) 3165? (k, p); (0) 3185? (q).

Die in unserer vorläufigen Mitteilung[8] als zweifelhaft angegebene Linie 638 konnte sichergestellt werden. Wie bei dieser Gelegenheit schon festgestellt wurde, kann die merkwürdige Frequenzerhöhung von 2270 (C_6H_5D) auf 2280 (p-$C_6H_4D_2$) nicht auf Meßfehler zurückgeführt werden. Das allerdings schwache Auftreten der Linie 992 ist bei der Dideutero-Verbindung nicht durch C_6H_5 zu erklären, da der geringe Gehalt unseres D_2O-Präparates an H_2O bei der Herstellung nur C_6H_5D, nicht aber C_6H_6 ergeben sollte. Die beiden höchsten Frequenzen sind nur so schwach sichtbar, daß sie nicht als gesichert gelten können. Eine schwache Linie tritt in der Entfernung 735 von e und k

[9] J. WEILER, III. Ergbd. der LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEELschen Tabellen (1935), S. 978, 980. Vgl. auch P. GRASSMANN, J. WEILER, Z. Physik **86** (1933) 321.

Tabelle 1.

Streufrequenzen der verschiedenen Benzole in cm^{-1}.

C_6H_6			C_6H_5D		p-$C_6H_4D_2$	C_6D_6		
KLIT u. L.[5]	WOOD[7]	Diese Unters	ANGUS u. M.[6]	Diese Unters	Diese Unters.	KLIT u. L.[5]	ANGUS u. M.[6]	WOOD[7]
606·4	605	(3) 608±2	(3) 609	(3) 603±3	(3) 601±2	581·6	(3) 583	581
—	—	—	(1) 785	—	(1) 638±4	—	—	—
849·7	849	(2) 850·5±2	(1) 855	(2) 851±3	(2) 848±3	844·7	(3) 666	662
992·6	991	(10) 993±2	(10) 984	(8) 980±2	(8) 979±1	946·6	(10) 944	945
—	—	—	—	(4) 1007±2	(2) 1008±4	—	—	1000
1175·6	1178	(3) 1177±2	(5) 1175	(3) 1177±2	(3) 1173±3	869·8	(3b) 867	873
1585·9	1584	(3) 1586·6±1	—	(2) 1574±3	(2) 1569±3	1555·4	(3b) 1536	1548
1604·2	1606	(2) 1605·5±1	(5b) 1597	(3) 1593±1	(4) 1589±2	1569·0	(3b) 1566	—
—	—	(0) 2453±4	—	(0) 2453±4	(0) 2453±4	—	—	2031
—	2947	(3) 2951±1	—	—	—	—	—	—
3048·3	3042	(1) 3049±3	(2) 2271	(3) 2270±2	(5) 2280±2	2266·8	(3) 2265	2266
3061·5	3062	(5) 3063±2	(10b) 3059	(5) 3059±3	(5) 3055±2	2292·0	(5) 2292	2293
—	3157	(0) 3166±4	—	(0) 3165±4	(0) 3165?	—	—	2575
—	3176	(3) 3188·6±1	—	(0) 3185±2	(0) 3185?	—	—	2617, 2663?
—	3573	—	—	—	—	—	—	3052
—	3627	—	—	—	—	—	—	3108

auf; ein hinreichender Nachweis für diese Frequenz ließ sich jedoch nicht erbringen.

In Tabelle 1 sind die bisher vorliegenden Ergebnisse zusammengestellt. Hinzuzufügen sind zwei einzelne Angaben von KLIT und LANGSETH, nämlich 981·5 für C_6H_5D und 952·4 für C_6HD_5. Bezüglich der Linie 844·7 (C_6D_6) dieser Autoren besteht ein Widerspruch mit den übereinstimmenden Messungen von ANGUS und Mitarbeitern und von WOOD. Unsere Messungen an C_6H_6 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Angaben von KLIT und LANGSETH überein; gegenüber den anderen Autoren ergeben sich gelegentlich etwas größere Abweichungen.

Beziehungen zwischen den Schwingungen der isotopen Benzole.

Die Symmetrieklassen sowie die Anzahl der zu jeder Klasse gehörigen Schwingungen lassen sich nach dem von PLACZEK[10] angegebenen Verfahren ermitteln. In welcher Weise sich die Klassen der niedriger symmetrischen isotopen Molekeln in die Klassen von C_6H_6 aufspalten, läßt sich den Symmetrieeigenschaften und anschaulich den Schwingungsformen entnehmen. Die „Genealogie" der Schwingungen, die man auf diese Weise erhält, ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Daselbst ist unter „Klasse" die Symmetrieklasse in der Bezeichnungsweise von PLACZEK (in Klammern die Bezeichnung von WILSON) angegeben, die Numerierung entspricht der WILSONschen Bezeichnung. Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln der verschiedenen Klassen sind in den PLACZEKschen Tabellen einzusehen. Die Zuordnung der Frequenzen 9 und 10, ferner der Frequenzen 11 und 18 zu den Messungsergebnissen ist gegenüber WILSON vertauscht; die Begründung hiefür wird später gegeben. Die RAMAN-Frequenzen sind bewertete Mittel aus den Angaben der Tabelle 1, die Ultrarot-Frequenzen 11, 18, 19, 20 sind den Ergebnissen von BARNES und BRATTAIN[11] entnommen. Für die Frequenz 8 wurde das Mittel aus den Beträgen der beiden einzelnen Linien gewählt.

Auf Grund dieser „Genealogie" der Symmetrieklassen läßt sich eine früher angegebene Beziehung[12], in welche nur Massen und

[10] G. PLACZEK, Handbuch der Radiologie, herausg. von MARX, Bd. VI, Teil 2, S. 205, Leipzig 1934.

[11] R. B. BARNES, R. R. BRATTAIN, J. chem. Physics **3** (1935) 446.

[12] O. REDLICH, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 371.

Tabelle 2.
Symmetrieklassen einiger Deuterobenzole.

Nr.	$C_6H_6(D_{6h})$		$C_6H_5D(C_{2v})$		$p\text{-}C_6H_4D_2(V_h)$		C_6D_6 (D_{6h})
	Klasse	cm^{-1}	Klasse	cm^{-1}	Klasse	cm^{-1}	cm^{-1}
1	A_{1g}	993	A_1	981	A	979	946
2		3062		3059		3055	2292
6	$E_g^+(E_{2g})$	607		605		601	582
7		3049		2270		2280	2266
8		1596		1584		1579	1558
9		1176		1176		1173	870
12, 13	B_{1u}				B_{2u}		
18	$E_u^-(E_{1u})$	1025					757
19		1477					1321
20		3077					2294
10	$E_g^-(E_{1g})$	850	A_2	851	B_{2g}	848	664
16, 17	$E_u^+(E_{2u})$				A_{1u}		
14, 15	B_{2u}		B_1		B_{3u}		
18, 19, 20	$E_u^-(E_{1u})$	1025 usw.					797 usw.
3	A_{2g}				B_{1g}		
6, 7, 8, 9	$E_g^+(E_{2g})$	607 usw.					582 usw.
11	A_{2u}	669	B_2		B_{1u}		
16, 17	$E_u^+(E_{2u})$						
4, 5	B_{2g}				B_{3g}		
10	$E_g^-(E_{1g})$	850					664

Trägheitsmomente eingehen, auf die Messungsergebnisse anwenden. Das Verhältnis der Massen D/H wurde zu 1·9980 angenommen; die Trägheitsmomente wurden mit den Atomabständen C—C=1·42; C—H=1·06 Å berechnet. In der vierten Spalte der Tabelle 3 sind der Beitrag der D-Atome zur Anzahl der Schwingungen der betreffenden Klasse und die zu der Klasse gehörigen Translationen und Rotationen angegeben, in den weiteren drei Spalten das Produkt der betreffenden Frequenzen der in der ersten Spalte angeführten Molekel dividiert durch die betreffenden Frequenzen von C_6H_6.

Es zeigt sich, daß WILSONS Zuordnung[13] (für C_6H_6 $\nu_9=849$, $\nu_{10}=1178$, $\nu_{11}=1040$, $\nu_{18}=660$) bei den Frequenzen 6 bis 9, 10, 11 zu erheblichen Abweichungen zwischen gefundenen und experimentellen Werten der Frequenzprodukte führt. Da sich diese Zuordnung auf die Berechnung eines speziellen Kraftsystems stützt, während die hier verwendete Beziehung nur harmonischen Schwingungscharakter und Gleichheit der einander entsprechenden Kraftkonstanten der isotopen Molekeln voraussetzt (der Einfluß der Unsicherheit der Atomabstände ist unbedeutend), halten wir eine Abänderung dieser Zuordnung für gerechtfertigt. In der Tat ergibt eine Vertauschung der Frequenz 9 mit Frequenz 10 bzw. 11 und 18, wie sie auch schon in Tabelle 2 durchgeführt worden ist, gute Übereinstimmung[14]. Die noch verbleibenden Abweichungen lassen sich zwanglos auf Anharmonizität zurückführen.

Tabelle 3.

Beziehungen zwischen den Frequenzen der isotopen Benzole.

Molekel	Klasse	Schwingung Nr.	D-Schwingungen, T, R	Produkt der Frequenzverhältnisse		
				ber.	exp. (Zuordnung von WILSON)	exp. (Zuordnung nach Tabelle 2)
$p\text{-}C_6H_4D_2$	A	1, 2, 6, 7, 8, 9	1	0·7075	0·720	0·720
	B_{2g}	10	0, R_y	1·0000	0·997	0·998
C_6D_6	A_{1g}	1, 2	1	0·7075	0·713	0·713
	E_g^+	6, 7, 8, 9	2	0·5005	0·543	0·515
	E_g^-	10	1, R_y	0·7761	0·740	0·781
	A_{2u}	11	1, T_z	0·7343	0·778	—
	E_u^-	18, 19, 20	2, T_y	0·5195	—	0·518

[13] E. B. WILSON jr., Physic. Rev. **46** (1934) 146.

[14] Bezüglich der Frequenzen 9 und 10 sind auch ANGUS und Mitarbeiter zum gleichen Ergebnis gelangt; vgl. Anm. 6 und 8, ferner Anm. 17 des vorhergehenden Aufsatzes.

Die Zuordnung $\nu_{11} = 669$; $\nu_{18} = 1025$ (C_6H_6) kann allerdings nicht als vollkommen gesichert gelten. Nach den von Barnes und Brattain wiedergegebenen Absorptionskurven erscheint es nicht ausgeschlossen, daß der Frequenz 19 von C_6D_6 nicht das von den Autoren gewählte und unserer Rechnung zugrundegelegte Absorptionsmaximum 1321 cm^{-1}, sondern ein anderes Maximum, bei 1147, entspricht; damit würde aber die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentellen Produktwert für 18 bis 20 hinfällig werden. Eine Prüfung der Zuordnung könnte die Messung der C_6D_6-Frequenz erbringen, welche der Frequenz 669 von C_6H_6 entspricht (diese C_6D_6-Frequenz liegt außerhalb des Messungsbereiches der genannten Autoren).

Allgemeine Bemerkungen.

Die Linien von p-$C_6H_4D_2$ sind merklich mehr diffus als die von C_6H_5D. Diese auffällige Erscheinung ließe sich durch ein tautomeres Gleichgewicht zwischen den drei Isomeren des Dideuterobenzols erklären. Aus diesem Grunde beabsichtigen wir, zunächst die Orthoverbindung zu untersuchen.

Die relative Intensität des Linienpaares 1586·6 und 1605·5 ändert sich merklich beim Übergang von C_6H_6 (3; 2) zu C_6H_5D (2; 3) und zu p-$C_6H_4D_2$ (2; 4); wenn auch den Zahlen kein besonderes Gewicht beigelegt werden kann, ist doch der Gang unverkennbar. Im Zusammenhang mit dieser Intensitätsverschiebung sei eine Verschiebung in der relativen Lage der Summe der Frequenzen 1 und 6[15] gegen die beiden Linien des Paares vermerkt (Abstand von 1+6 von der unteren Linie: 14; 9; 11 cm^{-1}. Von der oberen Linie: 4·5; 10; 9 cm^{-1} für C_6H_6; C_6H_5D; p-$C_6H_4D_2$).

Über die Zuordnung der Linie 638 (p-$C_6H_4D_2$), welche den von Kohlrausch[1] bei Paraderivaten im Mittel bei 634 festgestellten Linien entspricht, lassen sich folgende Aussagen machen: Von vornherein kann sie entweder durch Aufspaltung einer der für C_6H_6 im Raman-Effekt erlaubten entarteten Schwingungen (6 bis 10) oder aus einer für C_6H_6 verbotenen Schwingung entstehen. Im ersten Fall müßte sie zwischen zwei einander entsprechenden Frequenzen von C_6H_6 und C_6D_6 liegen; dies trifft nicht zu, wie man sich nach Tabelle 2 leicht überzeugt. Die Linie 638 muß daher einer für C_6H_6 verbotenen, für p-$C_6H_4D_2$ erlaubten Klasse angehören. Dieser Forderung entsprechen nur die Klassen A_{2g} und B_{2g} (C_6H_6) bzw. B_{1g} und B_{3g} (p-$C_6H_4D_2$). Die Frequenz 638 ist daher einer der Schwingungen 3, 4, 5 zuzuordnen.

[15] Wilson hat die Aufspaltung der Frequenz 8 durch zufällige Entartung mit dem Kombinationston 1+6 erklärt (Anm. 13).

Die Linie 1007 (C_6H_5D) entspricht vielleicht den Linien um 1020, welche KOHLRAUSCH[1] bei den Monosubstitutionsprodukten des Benzols gefunden hat. Wir fanden diese Linie, allerdings schwächer, auch bei p-$C_6H_4D_2$; in diesem Umstand eine Bestätigung eines tautomeren Gleichgewichtes zwischen den Dideuterobenzolen zu erblicken (bei den Orthoderivaten tritt eine Linie in der Gegend von 1037 auf), erschiene uns jedoch verfrüht. Dasselbe gilt für eine analoge Erklärung des Auftretens der Linie 992 bei p-$C_6H_4D_2$ als zugehörig zu m-$C_6H_4D_2$, für welches nach KOHLRAUSCH eine Frequenz 994 zu erwarten wäre.

Die Isotopieverschiebungen, die sich aus den von ANGUS und Mitarbeitern angegebenen Schwingungsbildern mit Hilfe von Zweimassen-Modellen ableiten lassen, stehen mit den Messungsergebnissen in guter Übereinstimmung.

Der Commissie van het VAN'T HOFF-Fonds sind wir für ein Stipendium zu besonderem Danke verpflichtet, welches die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Zusammenfassung.

1. Die Herstellung von Monodeuterobenzol und von p-Dideuterobenzol wird beschrieben. Die RAMAN-Frequenzen dieser Verbindungen wurden gemessen.

2. Die Symmetrieklassen der Schwingungen dieser Deuterobenzole werden den Klassen des gewöhnlichen Benzols zugeordnet.

3. Auf Grund der für die verschiedenen Deuterobenzole vorliegenden Messungen des Streu- und des Ultrarot-Spektrums und einer früher angegebenen Beziehung wird WILSONS Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des Benzols bezüglich einiger Linien bestätigt, bezüglich anderer abgeändert.

Berichtigung zu der Arbeit

„Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen: Isomerisation bei negativer Keimbildung“[1]

Von

H. Dostal

Die untere Integrationsgrenze in (9), (16) und (23) ist nicht 0, sondern n; die obere Integrationsgrenze in (19) und dem kurz nach (19) auftretenden Integral daher nicht z_∞, sondern $z_\infty - n$. Infolgedessen muß in der kleinen an das letztgenannte Integral anschließenden Rechnung $z_\infty - n$ anstatt z_∞ stehen, ebenso in (23a). Die zweite Fassung der rechten Seite von (23a) ist daher wie folgt abzuändern

$$ab\left\{\frac{\pi}{2\sqrt{a}} - n\right\}\cos(\sqrt{a}\,n),$$

ebenso das zweite Glied der rechten Seite von (24). Als erste Näherung ist jedoch die in der Arbeit angeschriebene Fassung von (24) zulässig.

Die sonstigen Überlegungen der Arbeit werden durch die hier mitgeteilten Änderungen nicht beeinflußt.

[1] Mh. Chem. **67** (1935) 1.